

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年4月29日 (29.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/036315 A1(51) 国際特許分類:
39/17, 69/736, C07D 309/04

G03F 7/039, C07C

(74) 代理人: 渡辺 喜平 (WATANABE, Kihpei); 〒101-0041 東京都千代田区神田須田町一丁目2番6号 芝信神田ビル3階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011137

(22) 国際出願日: 2003年9月1日 (01.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2002-300144

2002年10月15日 (15.10.2002) JP

特願2003-112458 2003年4月17日 (17.04.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上田 充 (UEDA, Mitsuru) [JP/JP]; 〒152-8550 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学内 Tokyo (JP). 石井 宏寿 (ISHII, Hirotooshi) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

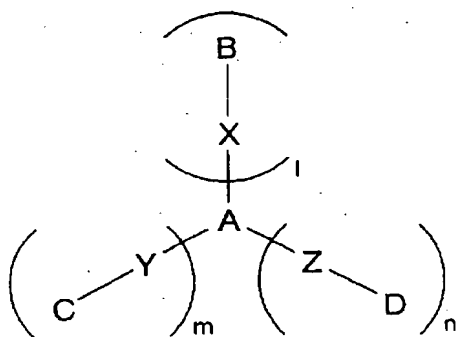
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTORESIST BASE MATERIAL, METHOD FOR PURIFICATION THEREOF, AND PHOTORESIST COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: フォトレジスト基材及びその精製方法、並びにフォトレジスト組成物



(1)

structure; X to Z are each a single bond or an ether linkage; l to n are integers of 0 to 5 satisfying the relationship: $l + m + n \geq 1$; and A to D may each have a heteroatom-bearing substituent]. The invention provides photoresist base materials and photoresist compositions which enable ultrafine lithography with extreme ultraviolet rays or the like.

(57) Abstract: Photoresist base materials consisting of extreme ultraviolet sensitive organic compounds represented by the general formula (1): (1) [wherein A is a central structure consisting of an aliphatic group having 1 to 50 carbon atoms, an aromatic group having 6 to 50 carbon atoms, an organic group bearing both, or an organic group having a cyclic structure formed by repetition of these groups; B to D are each an extreme ultraviolet sensitive group, a group exhibiting a reactivity on the action of a chromophore sensitive to extreme ultraviolet rays, a C_{1-50} aliphatic or C_{6-50} aromatic group having such a group, an organic group having both groups, or a substituent having a branched

[続葉有]

WO 2004/036315 A1

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 4 月 29 日 (29.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/036315 A1(51) 国際特許分類:
39/17, 69/736, C07D 309/04

G03F 7/039, C07C

(74) 代理人: 渡辺 喜平 (WATANABE, Kihel); 〒101-0041 東京都千代田区神田須田町一丁目26番芝信神田ビル3階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011137

(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 1 日 (01.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2002-300144

2002 年 10 月 15 日 (15.10.2002) JP

特願 2003-112458 2003 年 4 月 17 日 (17.04.2003) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上田 充 (UEDA, Mitsuru) [JP/JP]; 〒152-8550 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学内 Tokyo (JP). 石井 宏寿 (ISHII, Hirotoshi) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).

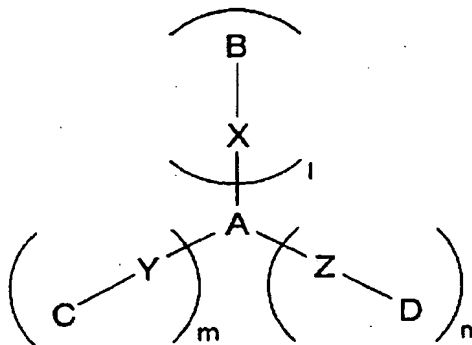
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTORESIST BASE MATERIAL, METHOD FOR PURIFICATION THEREOF, AND PHOTORESIST COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: フォトレジスト基材及びその精製方法、並びにフォトレジスト組成物



(1)

(57) Abstract: Photoresist base materials consisting of extreme ultraviolet sensitive organic compounds represented by the general formula (1): (1) [wherein A is a central structure consisting of an aliphatic group having 1 to 50 carbon atoms, an aromatic group having 6 to 50 carbon atoms, an organic group bearing both, or an organic group having a cyclic structure formed by repetition of these groups; B to D are each an extreme ultraviolet sensitive group, a group exhibiting a reactivity on the action of a chromophore sensitive to extreme ultraviolet rays, a C₁₋₅₀ aliphatic or C₆₋₅₀ aromatic group having such a group, an organic group having both groups, or a substituent having a branched

structure; X to Z are each a single bond or an ether linkage; l to n are integers of 0 to 5 satisfying the relationship: l + m + n ≥ 1; and A to D may each have a heteroatom-bearing substituent]. The invention provides photoresist base materials and photoresist compositions which enable ultrafine lithography with extreme ultraviolet rays or the like.

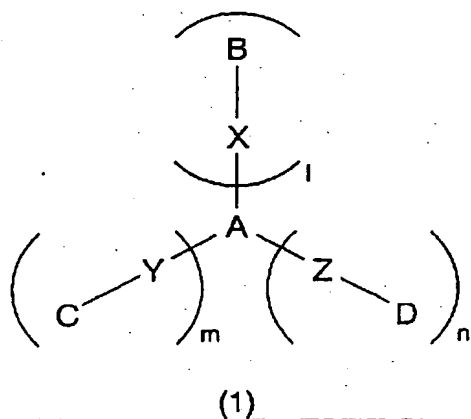
(続葉有)

WO 2004/036315 A1



(57) 要約:

下記一般式(1)で表される極端紫外光反応性有機化合物からなるフォトレジスト基材。



[式中、Aは、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、これらを同時に含む有機基、これらの基が繰り返された環状構造の有機基からなる中心構造であり、B～Dは、極端紫外光反応性基、極端紫外光に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基、これらの反応性基を含む、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、これらを同時に含む有機基、分岐構造からなる置換基であり、X～Zは、単結合又はエーテル結合であり、1～nは、1+m+n≥1を満たす0～5の整数であり、A～Dは、ヘテロ原子を有する置換基を含んでもよい。]

これにより、極端紫外光等による超微細加工が可能な、フォトレジスト基材及びその組成物を提供することができる。

明 細 書

フォトレジスト基材及びその精製方法、並びにフォトレジスト組成物

5 技術分野

本発明は、半導体等の電気・電子分野や光学分野等で用いられるフォトレジスト基材、特に超微細加工用フォトレジスト基材及びその精製方法、並びにフォトレジスト組成物に関する。

10 背景技術

極端紫外光 (Extream Ultra Violet、EUV)、真空紫外光、電子ビーム、イオンビーム等によるリソグラフィー、特に極端紫外光又は電子ビームによるリソグラフィーは、半導体等の製造において、高生産性の超微細加工方法として有用である。また、極端紫外光や電子ビームによる100nm
15 以細、特に50nm以細の加工に対応した高感度、高解像度のフォトレジストを開発することが求められている。これらリソグラフィーにおいて使用するフォトレジストは、所望する微細パターンの生産性、解像度等の観点から、その感度を向上させることが欠かせない。

極端紫外光による超微細加工の際に用いられるフォトレジストとしては、例え
20 ば、公知のKrFレーザーによる超微細加工の際に用いられていた化学増幅型ポリヒドロキシスチレン系フォトレジストが挙げられる。このレジストでは、50nm程度までの微細加工が可能であることが知られている (例えば、次世代EUVL (Extream Ultra-Violet Lithography) 技術調査研究」、平成12年度調査報告書 新エネルギー・産業技術総合開発機構委託事業)。しかし、このレジストでは、極端紫外光による超微細加工の最大
25 のメリットである50nm以細のパターンを作成すると、コントラストが低い、ラインエッジラフネスが大きい、レジスト感度が低い、レジストアウトガスが多い等の問題が生じてしまうため、極端紫外光本来の性能を十分に引き出しているとは言えなかった。このような背景から、より高性能の極端紫外光用フォトレジ
30 ストを開発することが求められていた。

この求めに応じ、他のレジスト化合物と比較して、光酸発生化合物が高濃度である化学増幅ポジ型フォトレジストを用いる方法が提案されている（例えば、特開2002-055457号公報）。しかし、この方法では、実施例において、ヒドロキシスチレン/スチレン/ｔ-ブチルアクリレートからなるターポリマーからなる基材、全固形分中の少なくとも約5重量%のジ（ｔ-ブチルフェニル）ヨードニウムオルト-トリフルオロメチルスルフォネートからなる光酸発生剤、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩及び乳酸エチルからなるフォトレジストに関して、極端紫外光を用いた場合の感度やラインエッジラフネス、作成ライン幅等の具体的結果が例示されていなかった。従って、これらの結果については、ラインエッジラフネスの観点から、電子線を用いた場合で例示された100 nmまでの加工が限界であると考えられた。これは光酸発生剤の過剰添加による基材の過剰反応、即ち、非露光部への酸の過剰拡散が原因と推定される。

一方、電子ビームによる微細加工は、生産性の面では極端紫外光に劣るが、マスクを使用する必要がないため、生涯生産枚数の少ない特殊半導体を製造する場合に適している。電子ビーム用のフォトレジストとしては、ポジ型、ネガ型ともに多種が提案されており、集束半径が十分小さい電子線照射装置を用いれば、8 nm幅の孤立ラインの作成も可能とされている。しかし、その際のラインエッジラフネスは、基材として含まれる高分子化合物の分子形状が反映されてしまうため、十分小さくなっているとは言えないのが現状である。

半導体加工の微細化の進展に伴い、ラインエッジラフネスの要求値はより厳しくなっている。しかし、上述したように、高分子化合物を基材とする従来のフォトレジストでは、その分子形状がラインエッジラフネスに反映されてしまう。従って、50 nm以下の超微細加工の領域において、例えば、3 nm以下にラインエッジラフネスを抑えて加工を行うことは、基材として、数十nm程度の分子サイズを有する高分子化合物を使用する場合は理論上困難であった。

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、極端紫外光等による超微細加工が、高感度、高コントラスト、低ラインエッジラフネスで可能な、フォトレジスト基材及びその精製方法、並びにフォトレジスト組成物を提供することを目的とする。

上記目的を達成するため、本発明者等は鋭意検討を重ねた結果、合成時に用い

たため残留したり、人体や環境から混入したりするアンモニア、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン等の塩基性不純物が、フォトレジストの感度低下に起因することを突き止めた。

- 特に、フォトレジストにおいて、極端紫外光がフォトレジスト層を通過する際
5 の吸収度が高く、光源の強度が低い場合には、光酸発生剤を高濃度にするこ
があるが、これに塩基性不純物が微量でも混入すると、酸発生剤から発生したプロ
トンを中和するため所望の反応が進行しなくなる。

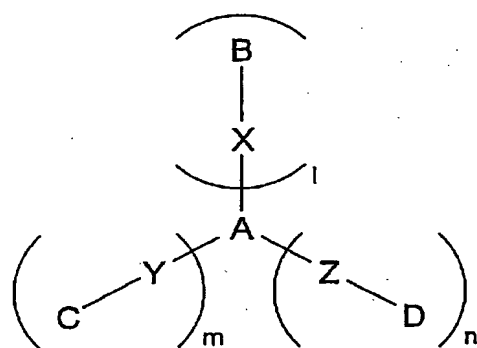
本発明者らは、フォトレジスト基材を精製して、塩基性不純物を一定値以下ま
で除くと、感度が劇的に上昇することを見出し、本発明を完成させた。

10

発明の開示

本発明によれば、以下のフォトレジスト基材等が提供される。

[1] 下記一般式(1)で表される極端紫外光反応性有機化合物からなるフォ
トレジスト基材。



(1)

15

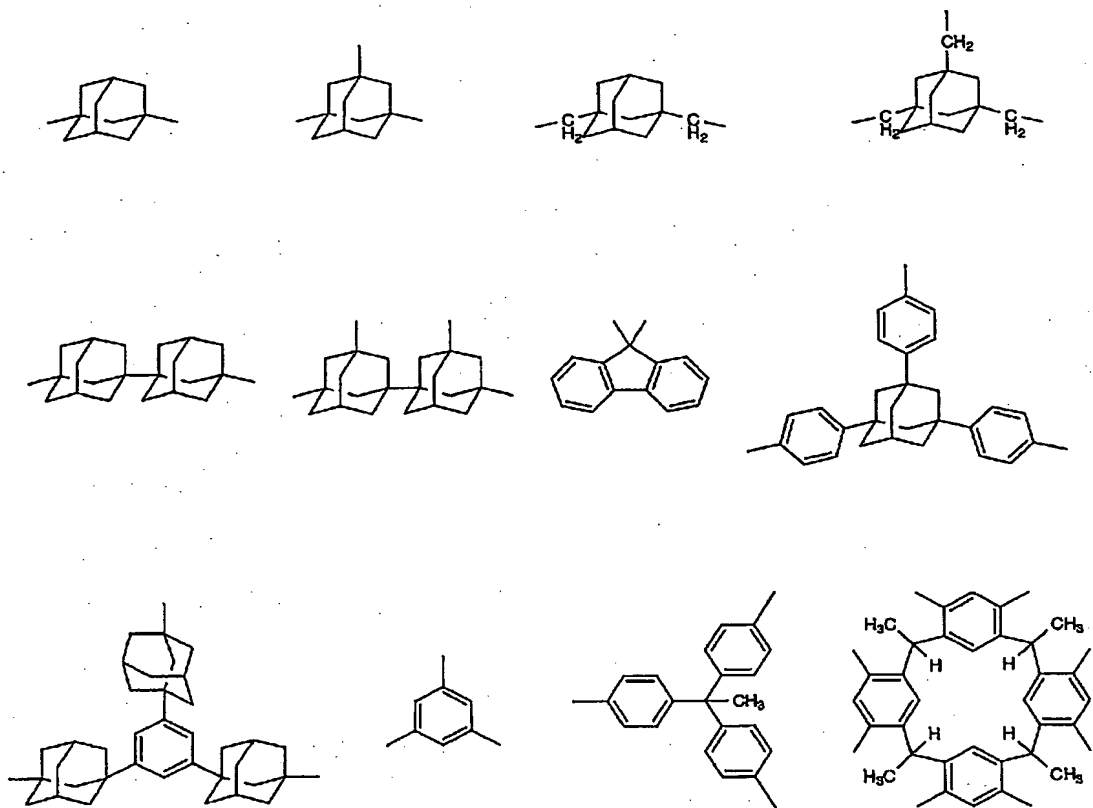
[式中、Aは、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、前記脂
肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、又はこれらの基が繰り返された環状構
造の有機基からなる中心構造であり、B、C及びDは、相互に独立な、極端紫外
光反応性基、極端紫外光に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基、

- 20 又はこれらの反応性基を含む、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳
香族基、前記脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、分岐構造からなる置換
基であり、X、Y及びZは、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、1、
m及びnは、相互に独立な、 $1+m+n \geq 1$ を満たす0～5の整数であり、A、

B、C及びDは、ヘテロ原子を有する置換基を含んでもよい。]

[2] 前記極端紫外光反応性有機化合物が、室温下においてアモルファス状態であり、分子の平均直径が2 nm以下である[1]記載のフォトレジスト基材。

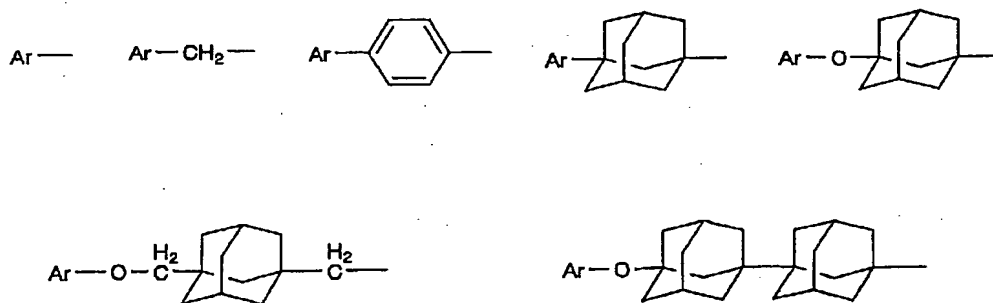
[3] 前記Aが、



5

で表される有機基であり、

前記B、C及びDが、極端紫外光反応性基、極端紫外光に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基、又は



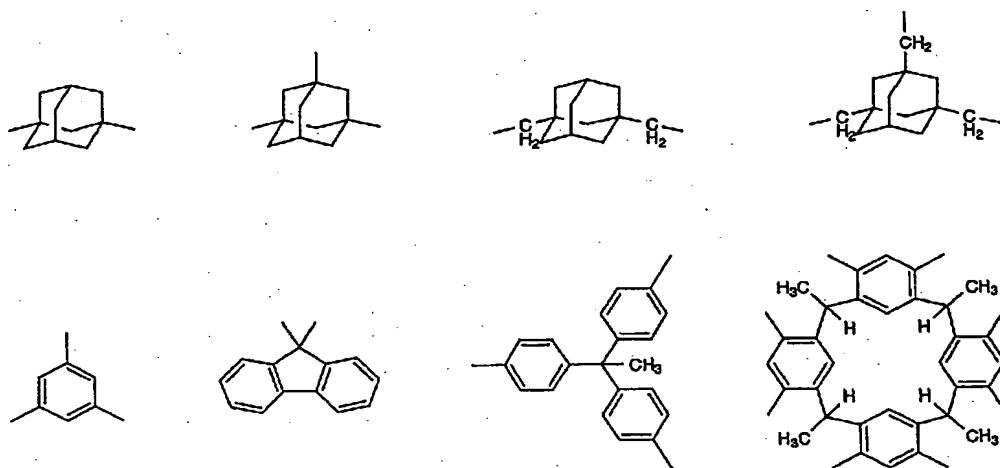
10 [Arは、RO-及び／又はROCO- (R、RO-及びROCO-は、極端紫外光反応性基又は極端紫外光に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する

基である) で置換されたフェニル基又はナフチル基である。]

で表される有機基であり、

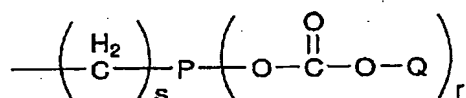
前記X、Y及びZが、エーテル結合である [1]、又は [2] 記載のフォトレジスト基材。

5 [4] 前記Aが、



で表される有機基であり、

前記B、C及びDが、水素原子、tert-ブチル基、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、1-テトラヒドロピ
10 ラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、



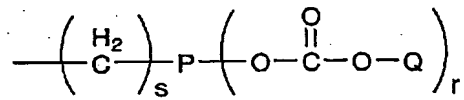
[Pは、炭素数6~20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4~3
0の有機基であり、rは、1~10の整数であり、sは、0~10の整数であ
15 る。]

で表される有機基、又は



[Arは、RO-及び/又はROCO- (Rは、水素、tert-ブチル基、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、
20 1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチ

ル基、1-フェノキシエチル基、又は



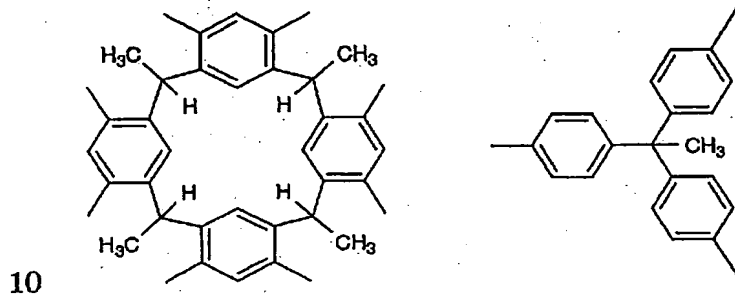
[Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

で表される有機基である)で置換されたフェニル基又はナフチル基である。]

で表される有機基であり、

前記X、Y及びZが、エーテル結合である[3]記載のフォトレジスト基材。

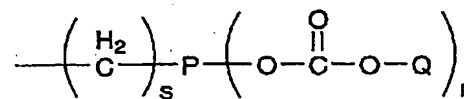
[5] 前記Aが、



で表される有機基であり、

前記B、C及びDが、水素原子、tert-ブチル基、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、又は

15

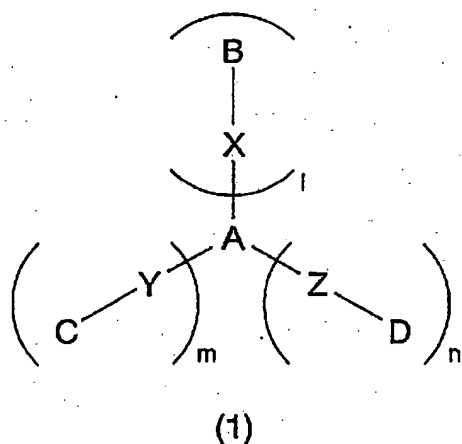


[Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

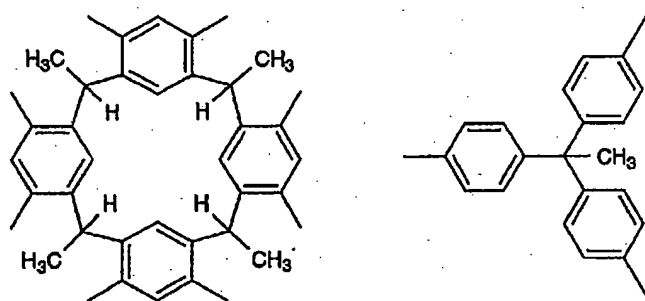
20 で表される有機基であり、

前記X、Y及びZが、エーテル結合である[4]記載のフォトレジスト基材。

[6] 下記一般式(1)で表される感放射線性有機化合物からなるフォトレジスト基材。

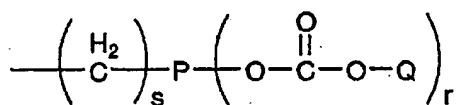


[式中、Aは、



で表される有機基であり、

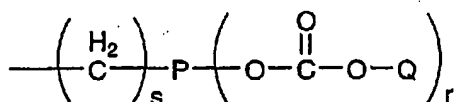
5 B、C及びDは、相互に独立な、



[Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

10 で表される有機基であり、1+m+n=3又は8である。]

[7] 前記



で表される有機基が、4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ペンジル基、又は3,5-ジ(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ペンジル基である

15 [4]～[6]のいずれか記載のフォトレジスト基材。

[8] 前記放射線が、極端紫外光又は電子ビームである[6]又は[7]記載の

フォトレジスト基材。

〔9〕前記B、C及びDのうち、少なくとも一つが水素原子であり、前記X、Y及びZが、エーテル結合である〔1〕～〔8〕のいずれか記載のフォトレジスト基材。

- 5 〔10〕塩基性不純物の含有量が10ppm以下である〔1〕～〔9〕のいずれか記載のフォトレジスト基材。

〔11〕〔1〕～〔10〕のいずれか記載のフォトレジスト基材を含む固形分と、溶媒とを含むフォトレジスト組成物。

〔12〕さらに、光酸発生剤を含む〔11〕記載のフォトレジスト組成物。

- 10 〔13〕〔1〕～〔9〕のいずれか記載のフォトレジスト基材を酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理するフォトレジスト基材の精製方法。

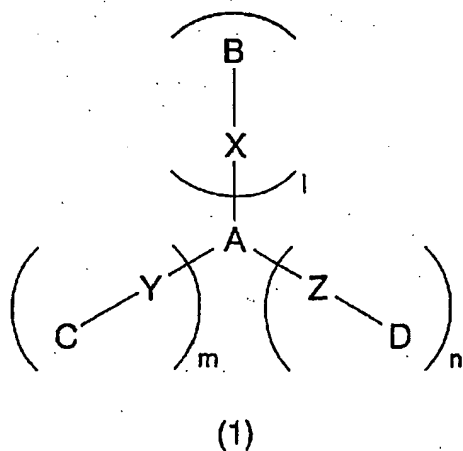
〔14〕前記酸性水溶液が、酢酸水溶液である〔13〕記載のフォトレジスト基材の精製方法。

- 〔15〕塩基性不純物の含有量を10ppm以下にすることによる〔1〕～〔9〕のいずれか記載のフォトレジスト基材の放射線感度向上方法。

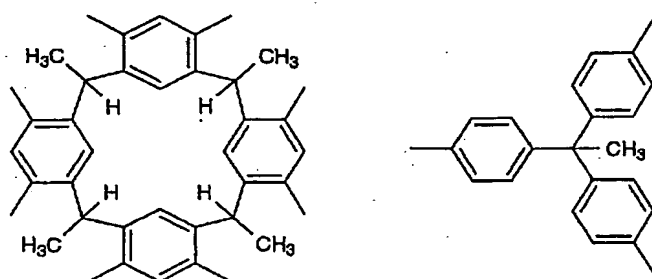
〔16〕〔11〕又は〔12〕記載のフォトレジスト組成物を用いるリソグラフィーによる微細加工方法。

〔17〕〔11〕又は〔12〕記載のフォトレジスト組成物を用いて作製した半導体装置。

- 20 〔18〕下記一般式（1）で表される有機化合物。

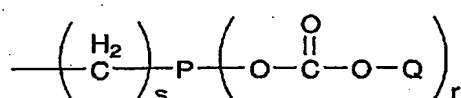


〔式中、Aは、



で表される有機基であり、

B、C及びDは、相互に独立な、



- 5 [Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

で表される有機基であり、1+m+n=3又は8である。]

- 10 [19] 塩基性不純物の含有量が10ppm以下である[18]記載の有機化合物。

[20] [18] 記載の有機化合物を酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理する有機化合物の精製方法。

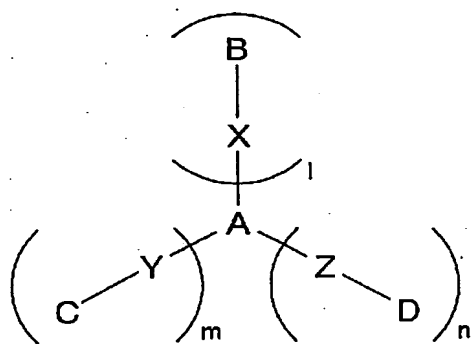
発明を実施するための最良の形態

- 15 以下、本発明のフォトレジスト基材について説明する。

本発明のフォトレジスト基材は、下記一般式(1)で表される有機化合物からなる。この化合物は、感放射線性である。

ここで、放射線とは、波長が10～300nmの紫外光、具体的には、極端紫外光及び真空紫外光、又は電子ビーム、イオンビーム等を意味する。

- 20 本発明で用いる化合物は、好ましくは、極端紫外光及び／又は電子ビーム反応性であり、より好ましくは極端紫外光反応性である。尚、これらの化合物は、これら以外の一般的な放射線(例えば、赤外光、可視光紫外光、紫外光(g線、i線等)、X線等)にも反応することができる。



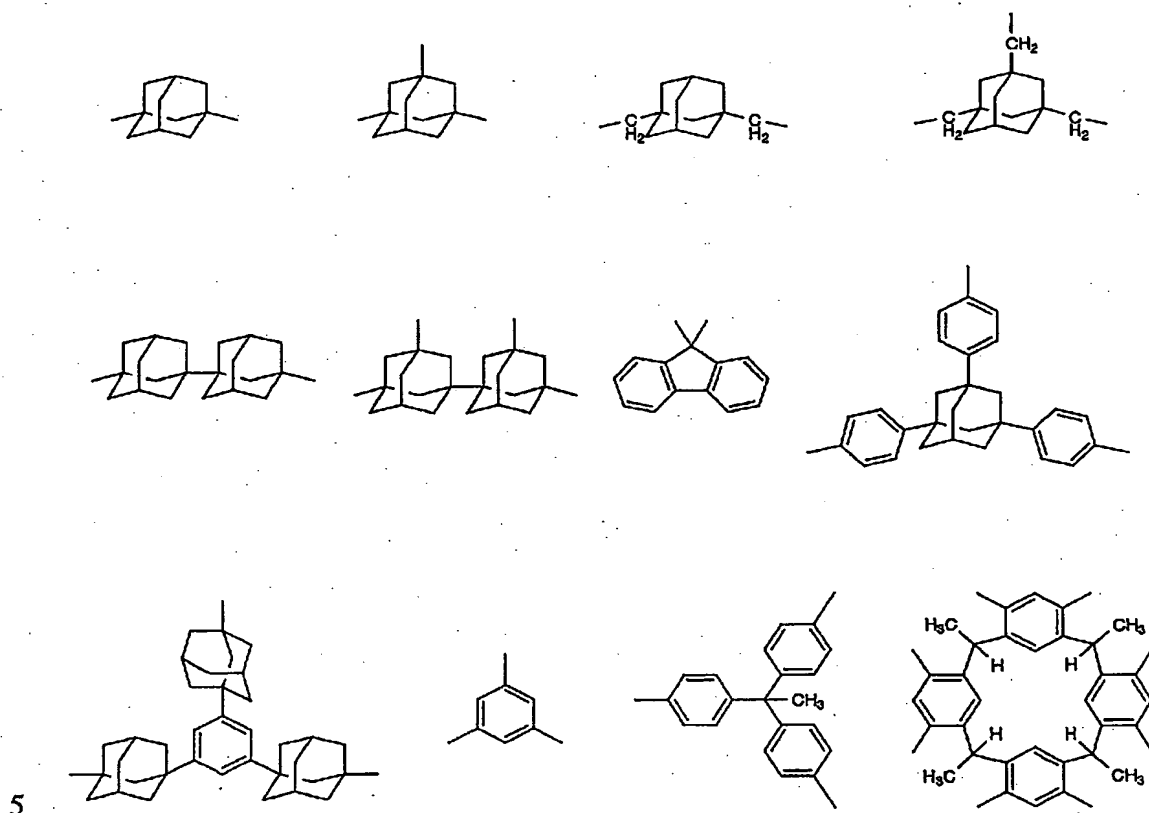
(1)

- [式中、Aは、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、これら脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、又はこれらの基が繰り返された環状構造の有機基からなる中心構造であり、B、C及びDは、相互に独立な、感放射線性基、放射線に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基、又はこれらの反応性基を含む、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、これら脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、分岐構造からなる置換基であり、X、Y及びZは、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、l、m及びnは、相互に独立な、 $l+m+n \geq 1$ を満たす0～5の整数であり、A、B、C及びDは、ヘテロ原子を有する置換基を含んでいてもよい。]

- 中心構造Aにおいて、炭素数1～50の脂肪族基としては、例えば、メチル基、メチレン基、エチル基、ドデシル基等の直鎖状脂肪族基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基等の分岐状脂肪族基、シクロヘキシル基、ノルボルネニル基、アダマンチル基、ジアダマンチル基、ピアダマンチル基等の環状脂肪族基等が挙げられる。炭素数6～50の芳香族基としては、例えば、フェニル基、フェニレン基、ナフチル基、ナフチレン基、フルオレン基、アルキル芳香族基等が挙げられる。これら脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基としては、例えば、アダマンチル基及びメチレン基、アダマンチル基及びフェニレン基を同時に含む基等が挙げられる。これらの基が繰り返された環状構造の有機基としては、例えば、カリックス[4]ーレゾルシナレン等のカリックスアレン類等が挙げられる。ヘテロ原子を有する置換基としては、例えば、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、メトキシメチル基、エトキシエチル基等のアセタール基、カルボニル基、ヒドロキシシル基、カルボキシシル基、t-ブチ

ルエステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミノ基、アミド基、イミド基、ピリジル基等が挙げられる。中心構造Aは、単一の上記有機基からなっているもよく、また、同一又は異なる上記有機基が複数個結合した基からなっているもよい。

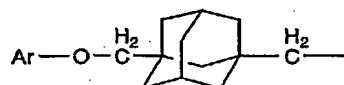
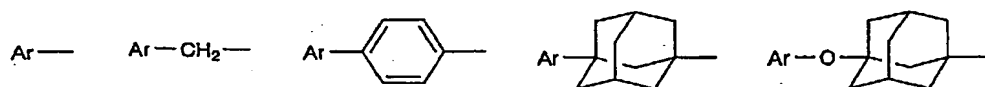
中心構造Aの具体例としては、以下に示す有機基が挙げられる。



B～Dは、放射線の照射により反応性を示す置換基（感放射線性基）、放射線に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基、又はこれらを含む置換基である。これら置換基B～Dにおいて、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、これら脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、並びにヘテロ原子を有する置換基としては、中心構造Aと同様の基が挙げられる。また、分岐構造からなる置換基としては、例えば、デンドロンに代表される基が挙げられる。置換基B～Dの中心構造A上の置換位置は特に限定されない。

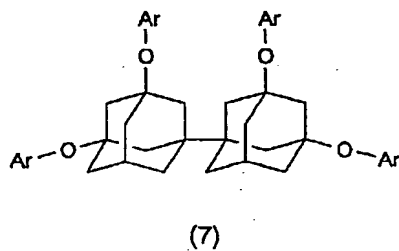
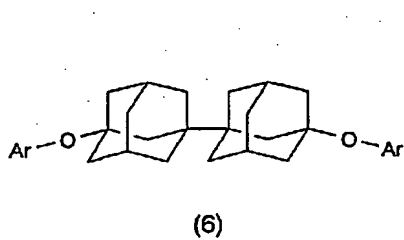
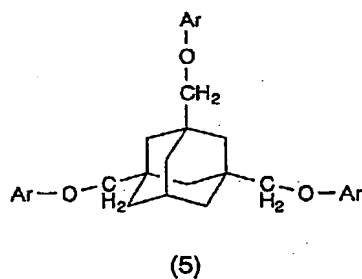
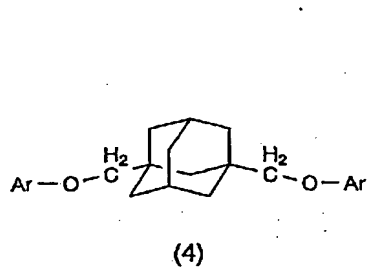
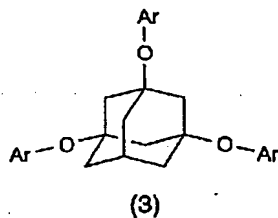
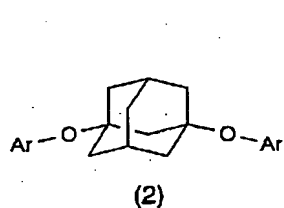
B、C及びDのうち、少なくとも一つは水素原子であることが好ましい。

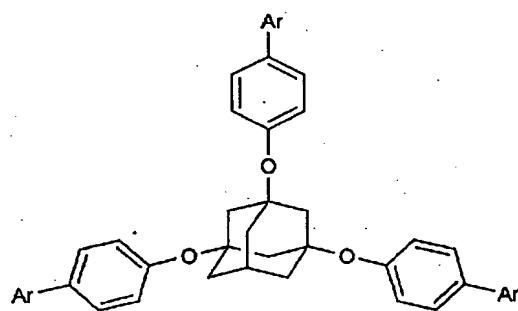
置換基B～Dの具体例としては、以下に示す有機基、及び後述する感放射線性基、又は放射線に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基R、R O－及びR O C O－が挙げられる。



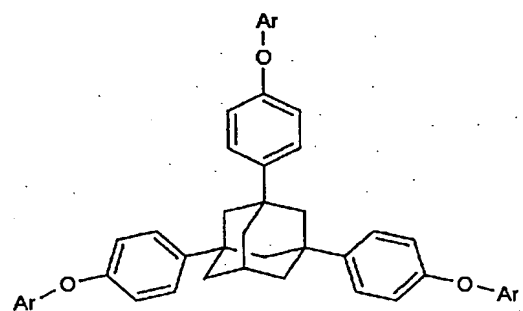
[Ar は、RO-及び／又はROCO- (R、RO-及びROCO-は、感放射線性基又は放射線に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基である) で置換されたフェニル基又はナフチル基である。]

- 5 本発明で用いる化合物としては、具体的に、下記式(2)～(17)の化合物及びこれらの位置異性体等が挙げられる。

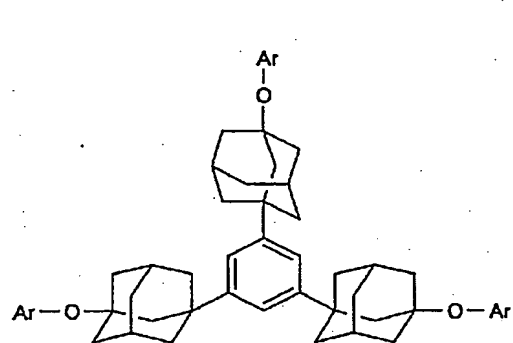




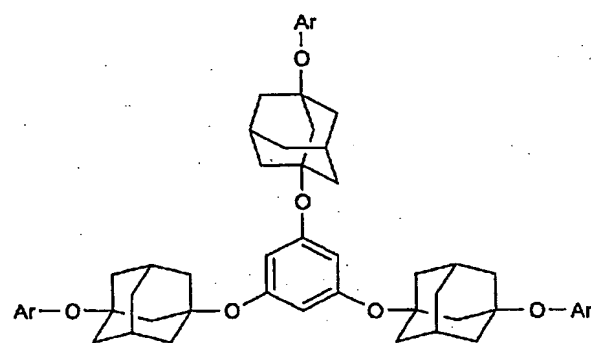
(8)



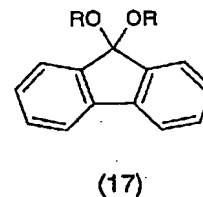
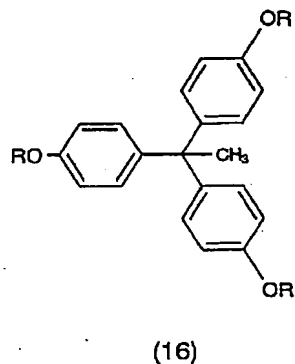
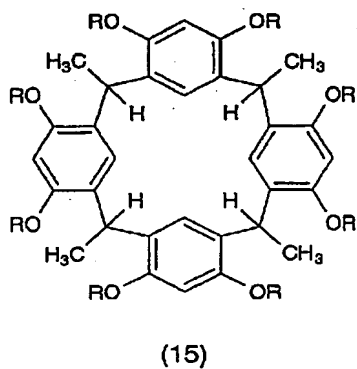
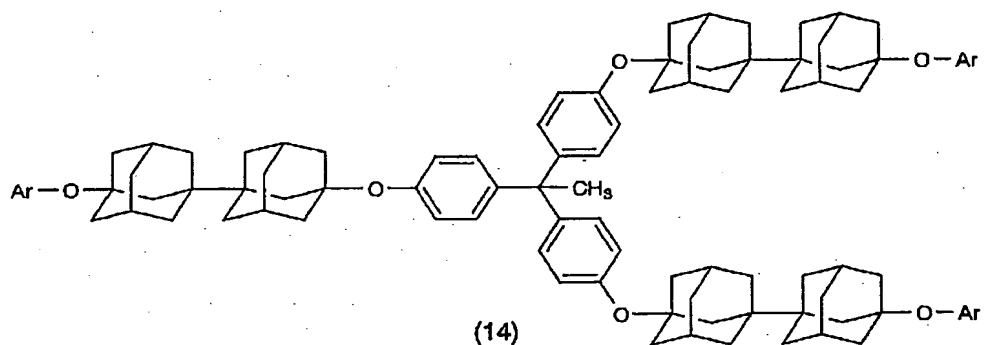
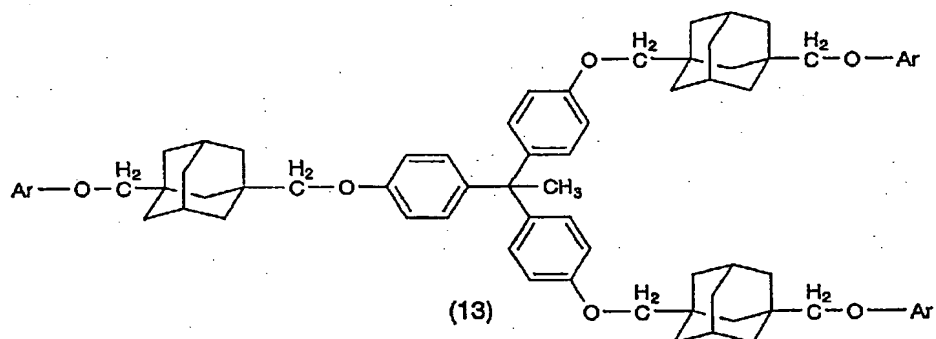
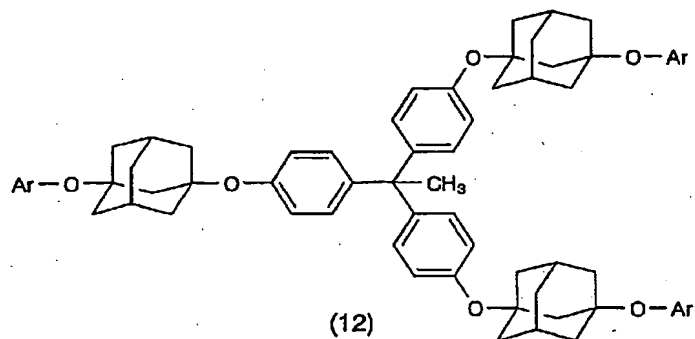
(9)



(10)

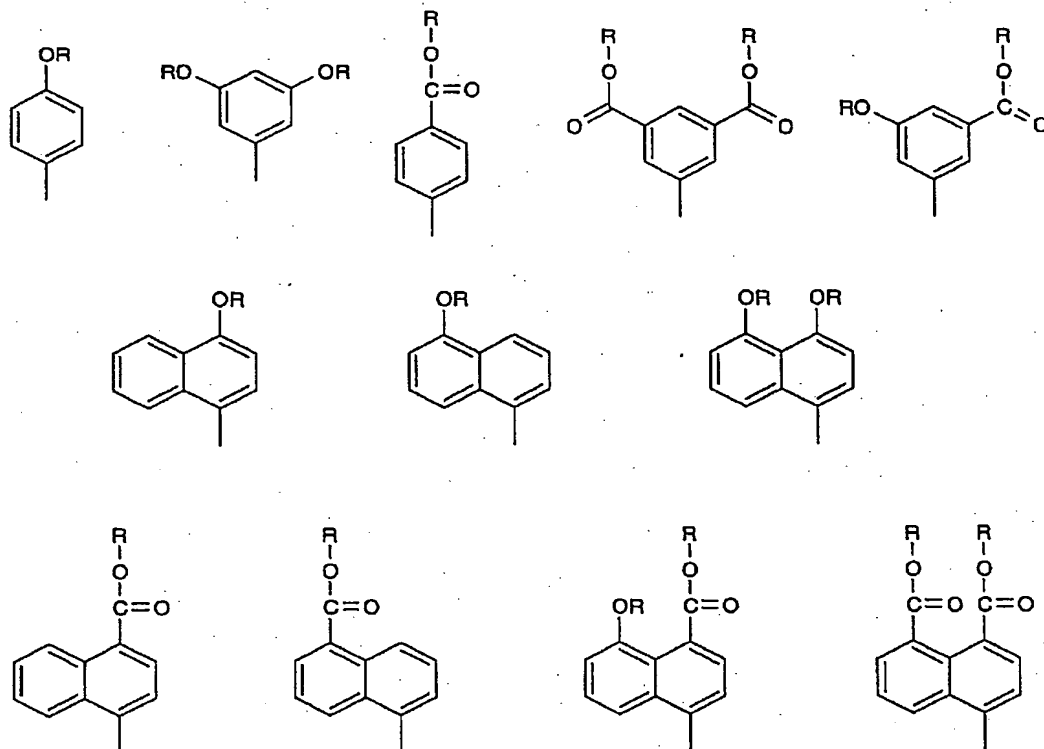


(11)

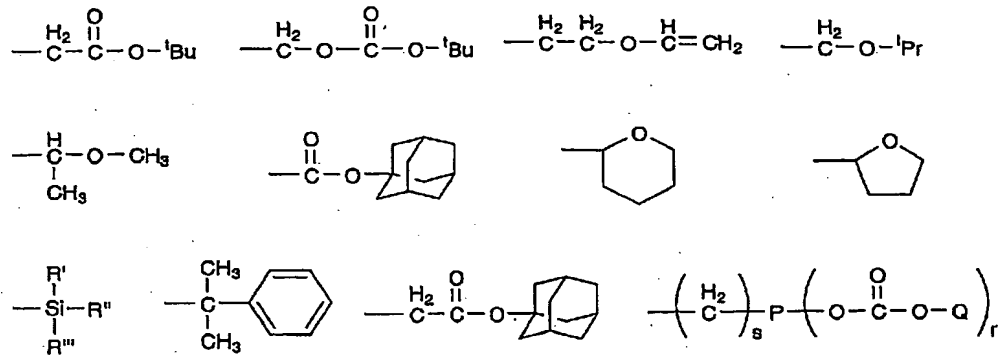


上記式 (2) ~ (14) において、置換基 Ar は、感放射線性基又は放射線に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基 R、RO- 及び RO
5 CO- (後述) を含んでいれば、いずれも好適に使用できる。具体的には、

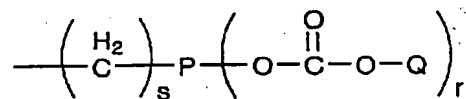
以下に示す置換基及びこれらの位置異性の置換基等が挙げられる。置換基Arは、一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。



- 5 上記式(15)～(17)及び上記置換基Arにおいて、置換基R、RO-及びROCO-は、感放射線性基、又は放射線に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基であれば、いずれも好適に使用できる。具体的には、Rとして例示すると、水素；tert-ブチル基、アダマンチル基等の三級炭化水素基；tert-ブトキシカルボニル基等の、RO-基が炭酸エステル基を構成する置換基；メトキシメチル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基等の、RO-基がアセタール基を構成する置換基の他、Rとして以下に示す置換基等が挙げられる。置換基Rは、一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。
- 10

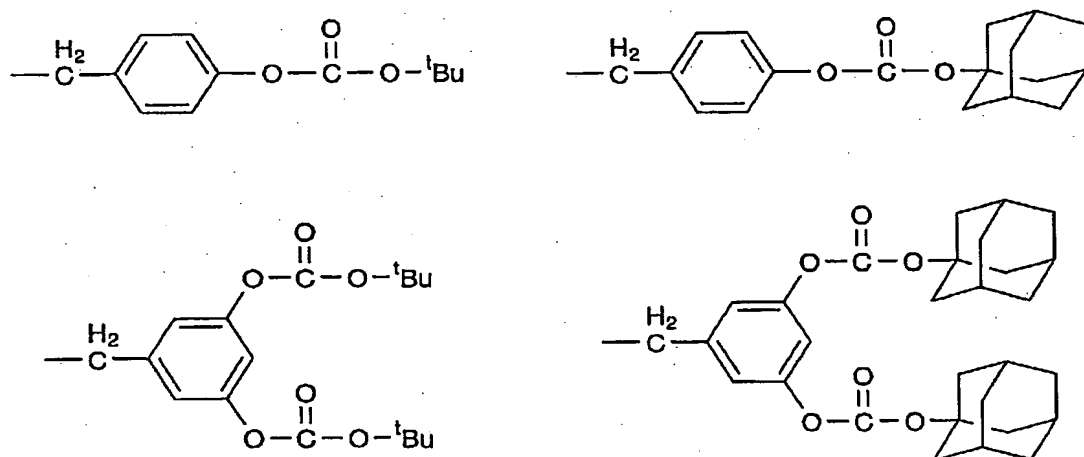


- [式中、R'、R'' 及び R''' は、相互に独立な、炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基又は芳香族基であり、P は、炭素数 6～20 の (r+1) 価の芳香族基であり、Q は、炭素数 4～30 の有機基であり、r は、1～10 の整数であり、s は、0～10 の整数である。]



で表される有機基において、芳香族基 P、有機基 Q の炭素数は、好ましくは、それぞれ 6～10、4～20 であり、r、s は、それぞれ好ましくは、1～5、0～3 である。

- 10 具体的には、以下の有機基が挙げられる。



本発明で用いる化合物は、塩基性不純物（例えば、アンモニア、Li、Na、K 等のアルカリ金属イオン、Ca、Ba 等のアルカリ土類金属イオン等）の含有量が 10 ppm 以下、好ましくは 2 ppm 以下である。

- 15 塩基性不純物の含有量を 10 ppm 以下にすることにより、この化合物が

らなるフォトレジスト基材の放射線に対する感度が劇的に向上し、その結果、フォトレジスト組成物のリソグラフィーによる微細加工パターンが好適に作製可能となる。

5 本発明で用いる化合物は、好ましくは、室温下においてアモルファス状態であり、分子の平均直径が、所望のパターンのサイズより小さく、好ましくは、5 nm以下、より好ましくは2 nm以下である。

尚、平均直径は、半経験的軌道法プログラムパッケージMOPAC 97のAM1法で構造最適化を行って得られた構造で、その構造が占める空間のファンデルワールス半径基準の体積を真球と仮定した際の直径として定義される。
10

本発明で用いる化合物は、公知の反応を組合せて合成することができる。このとき、化合物中に不純物が含まれている場合には、公知の方法により、適宜分離、精製を行うことができる。

本発明では、この化合物を、酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理して精製することにより、塩基性不純物の含有量を10 ppm以下にすることができる。このとき、酸性水溶液及びイオン交換樹脂の種類は、除去すべき塩基性不純物の量や種類、あるいは処理すべき化合物の種類等に応じて、最適なものを選択することが可能である。本発明では、好ましくは酸性水溶液として、濃度が0.01～10モル/リットルの酢酸水溶液を用い、
15
20 イオン交換樹脂として、カチオン交換樹脂を用いる。特に好ましくは、酸性水溶液として酢酸水溶液を用いて洗浄した後に、カチオン交換樹脂で処理して精製する。

このような化合物は、フォトレジスト基材、特に、極端紫外光や電子ビームによる超微細加工の際に用いるフォトレジスト基材として有用である。

25 即ち、本発明で用いる化合物は、フォトレジスト基材として使用する条件、通常は室温下において、上述したようにアモルファス状態となるため、基材として用いると、フォトレジスト組成物としての塗布性やフォトレジスト膜としての強度の点で好ましい。

また、上述の通り、本発明で用いる化合物は、分子の平均直径が、所望のパターンのサイズ、具体的には、100 nm以下、特に50 nm以下のサイズにおい
30

て求められているラインエッジラフネスの値よりも小さい。そのため、基材として用いると、極端紫外光や電子ビームによる超微細加工の特徴である20～50 nmの加工に用いたときに、ラインエッジラフネスを、2 nm、好ましくは1 nm以下（3 σ ）に抑制することができる。

- 5 このような化合物をフォトレジスト基材として用いる場合には、一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。さらに、任意の置換基により複数を結合してなる化合物を一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。

- 10 本発明のフォトレジスト基材は、フォトレジスト組成物の一成分として使用することができる。

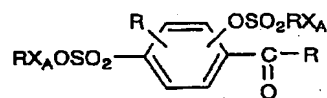
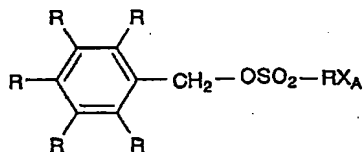
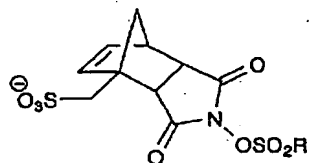
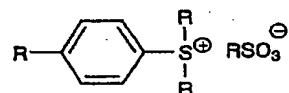
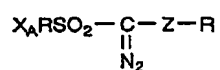
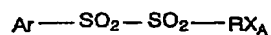
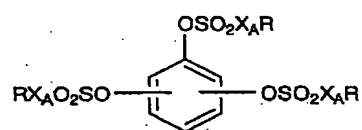
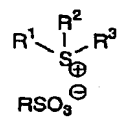
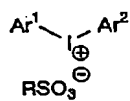
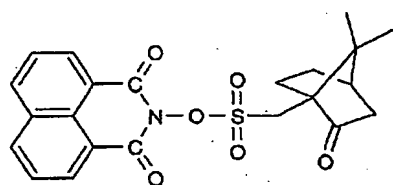
本発明の組成物は、上述した化合物からなるフォトレジスト基材を含む固形分と、この固形分を溶解するための溶媒とを含む液体状組成物である。本発明では、超微細加工を施す基板等に、フォトレジストを均一に塗布するため、液体状組成

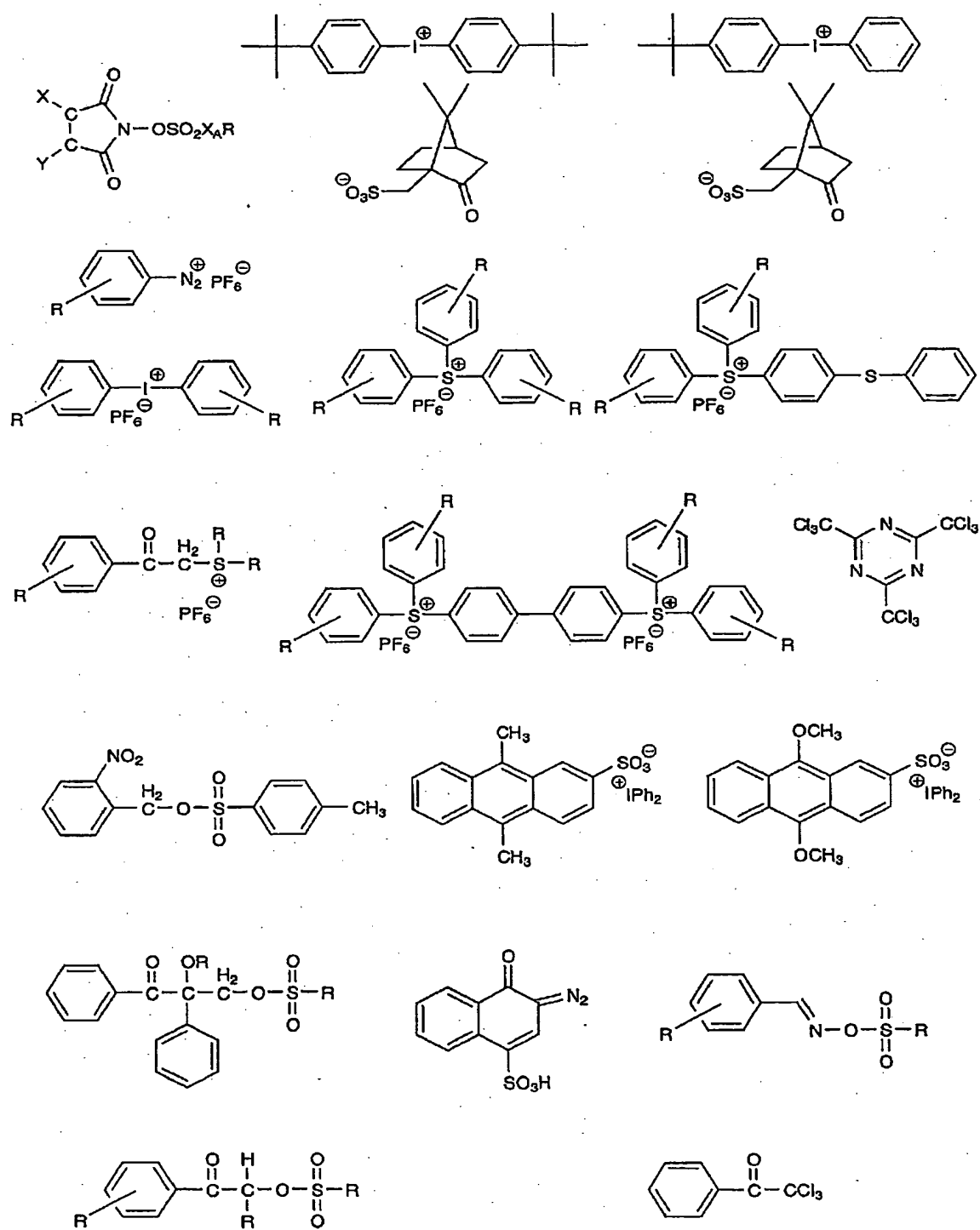
- 15 物にすることが必要である。

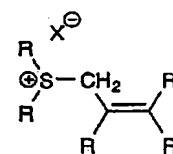
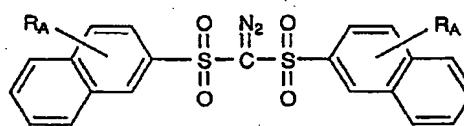
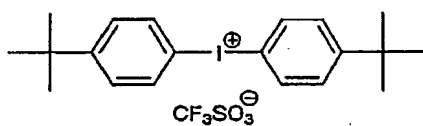
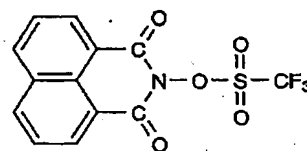
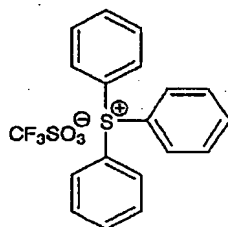
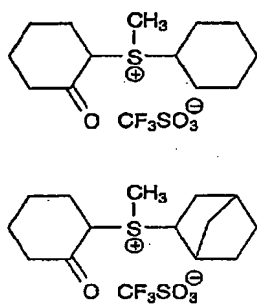
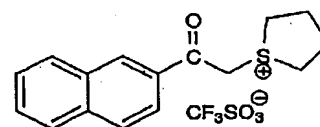
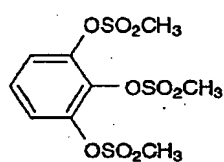
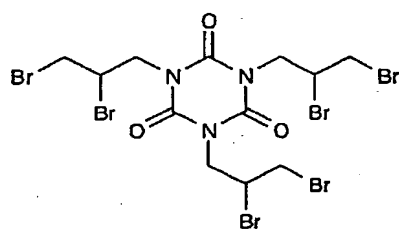
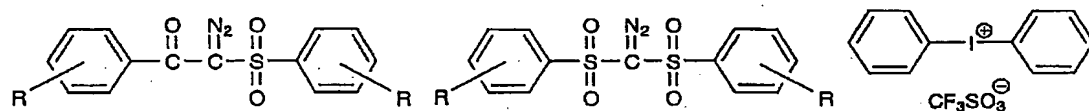
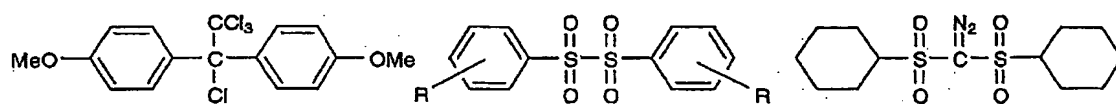
本発明の感放射線性基を含む基材には、放射線に対して活性なクロモフォアが含まれており、単独でフォトレジストとしての能力を示すことができるため、固形分中に特に添加剤を加える必要はないが、フォトレジストとしての性能を増強させた方がよい場合や、放射線に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基を含む基材を用いる場合等には、必要に応じて、クロモフォアとして光酸発生剤（PAG）や光塩基発生剤（PBG）等を添加することができる。

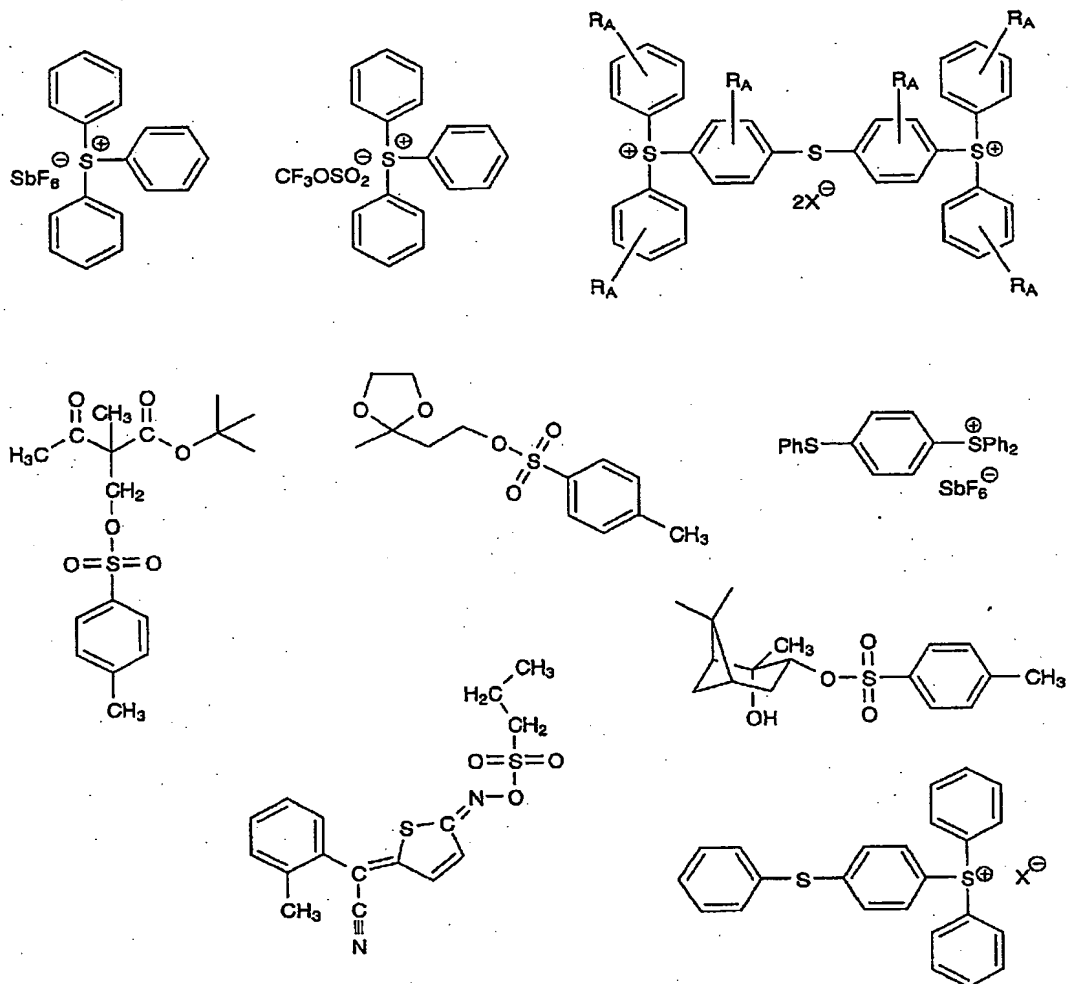
- 20 る基を含む基材を用いる場合等には、必要に応じて、クロモフォアとして光酸発生剤（PAG）や光塩基発生剤（PBG）等を添加することができる。

PAGとしては、以下の構造で例示される公知の化合物の他、同様の作用を持つ化合物であれば一般に使用できる。これらは、基材の種類や、所望の微細パターンの形状、サイズ等に応じて適宜選択することができる。



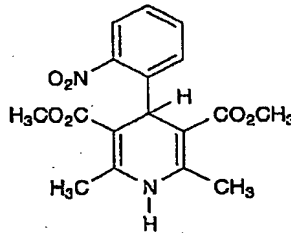
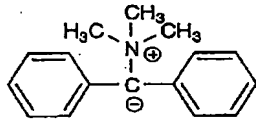
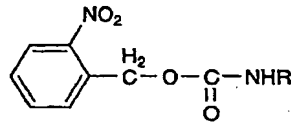
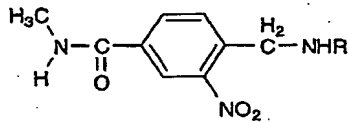






PBGとしては、以下の構造で例示される公知の化合物の他、同様の作用を持つ化合物であれば一般に使用できる。これらは、基材の種類や、所望の微細パターンの形状、サイズ等に応じて適宜選択することができる。また、クロモフォア

5 としてPBGを用いる場合は、基材に含まれる塩基性不純物の割合を勘案し、過剰にPBGを加えている状況になって、反応性が制御できなくなってしまうようにその添加量を適宜調整することができる。



本発明では、その効果を損なわない範囲で、PAGやPBG以外に、さらに必要に応じて、水酸化テトラブチルアンモニウム及びその塩等の塩基、抗光条剤、可塑剤、スピード促進剤、感光剤、増感剤、酸増殖機能材料、エッチング耐性増強剤等を添加することができる。

固形分中の各成分は、一種単独であってもよく、同一又は異なる機能を持つ成分の複数の混合物であってもよく、また、これら各成分の前駆体の混合物であってもよい。また、固形分の組成や固形分中の各成分の配合比については、所望の微細パターンの形状、サイズ等に応じて適宜調節することができる。一般的には、従来のフォトレジストと同様の配合比等にすればよい。

溶媒としては、フォトレジスト用溶媒として一般に用いられているものが使用できる。具体的には、2-メトキシエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル（2-メトキシエタノール）、プロピレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノールアセテート等のグリコール類、乳酸エチル、乳酸メチル等の乳酸エステル類、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート等のプロピオネート類、メチルセルソルブアセテート等のセルソルブエステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン等のケトン類等が挙げられる。これらは、基材の溶媒に対する溶解度、製膜性等に応じて適宜選択することができる。

組成物中の固形分の割合は、組成物の全重量の1～40重量%とするのが一般的である。ただし、この割合は、基材の種類に応じて適宜調節することができる。

本発明の組成物は、例えば、スピンコーティング、ディップコーティング、ペインティング等の方法により、シリコンウェーハ等の基板上、又はシリコンウェーハ

一八に形成された任意の被加工層に均一に塗布される。塗布後は、溶媒を除くため、フォトレジストコーティング層が不粘着層になるまで、例えば、80～160℃に加熱して乾燥するのが一般的である。ただし、加熱条件は、基材の種類等に応じて適宜調節することができる。

- 5 次に、フォトレジストコーティング層が不粘着性になった基板を、放射線により、フォトマスクを通して露光し、フォトレジストコーティング層の露光領域と、非露光領域との間における溶解度の相違を造り、又は向上させるために、露光後にベークし、その後、レリーフイメージを形成するため、アルカリ現像液等で現像する。このような操作により、基板上に超微細加工されたパターンが形成される。
- 10

本発明のフォトレジスト基材及びその組成物を用いて極端紫外光や電子ビームによる超微細加工を行えば、100nm以細、特に50nm以細の孤立ライン、ライン/スペース(L/S)=1/1、ホール等のパターンを、高感度、高コントラスト、低ラインエッジラフネスで形成することが可能となる。

- 15 本発明のフォトレジスト基材及びその組成物は、半導体装置等の電気・電子分野や光学分野等において好適に用いられる。これにより、ULSI等の半導体装置の性能を飛躍的に向上させることができる。

[実施例]

- 20 次に、実施例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。尚、基材の平均直径は、上記の方法により求めた。

実施例1

[フォトレジスト基材]

- 十分乾燥し、窒素ガスで置換した滴下漏斗、ジム・ロート氏冷却管、温度計を
25 設置した三口フラスコ（容量500ミリリットル）に、窒素気流下で、レゾルシノール（33g、300ミリモル）と、アセトアルデヒド（17ミリリットル、300ミリモル）を封入した後、窒素微加圧下、蒸留メタノール（300ミリリットル）を投入し、メタノール溶液を調製した。このメタノール溶液を、油浴中で攪拌しながら75℃に加熱した。次いで、濃塩酸75ミリリットルを、滴下
30 漏斗より滴下しながら徐々に加えた後、引き続き、75℃で2時間、加熱攪拌

を継続した。反応終了後、放冷し、室温に到達させた後、氷浴で冷却した。1時間静置後、白色の目的物粗結晶が生成し、これを濾別した。この粗結晶を、純水（100ミリリットル）で2回洗浄した後、エタノールと水の混合溶液より再結晶を行い精製し、減圧乾燥することにより、上記式（15）のRの全てが水素原子であるカリックスー〔4〕－レゾルシナレン（16g、収率40.2%）を得た。これをフォトレジスト基材とした。この基材の構造は、NMR測定、IR測定、元素分析等を行い決定した。また、この基材の平均直径は0.88nmであり、室温下でアモルファス状態であった。

実施例2

10 [フォトレジスト基材]

実施例1で得られたカリックスー〔4〕－レゾルシナレン（2.07g、3.8ミリモル）と、1,2-ジヒドロピラン（0.32g、3.8ミリモル）を含むトルエン溶液（40ミリリットル）に、触媒量のピリジニウムp-トルエンスルホナートを加え、0℃で10分攪拌した。反応終了後、ジエチルエーテルで抽出し、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、減圧留去することにより、粗生成物を白色沈殿として得た。これを濾別し、純水洗浄、再結晶することにより精製し、上記式（15）のRの全てが1-テトラヒドロピラニル基であるカリックスー〔4〕－レゾルシナレン誘導体（4.02g、収率87%）を得た。これをフォトレジスト基材とした。この基材の構造は、NMR測定、IR測定、元素分析等を行い決定した。また、この基材の平均直径は1.16nmであり、室温下でアモルファス状態であった。

実施例3

[フォトレジスト基材]

実施例2において、1,2-ジヒドロピランの量を0.16g（1.9ミリモル）とした以外は、実施例2と同様の方法により実施した。その結果、上記式（15）のRの50%が1-テトラヒドロピラニル基であり、50%が水素原子であるカリックスー〔4〕－レゾルシナレン誘導体（2.74g、収率82%）を得た。これをフォトレジスト基材とした。この基材の構造は、NMR測定、IR測定、元素分析等を行い決定した。また、この基材の平均直径は1.04nmであり、室温下でアモルファス状態であった。

実施例 4

[フォトレジスト基材]

十分乾燥し、窒素ガスで置換したジム・ロート氏冷却管、温度計を設置した二
口フラスコ（容量100ミリリットル）に、実施例1で得られたカリックスー
5 [4]ーレゾルシナレン（2.07g、3.8ミリモル）、炭酸カリウム（7.
32g、30ミリモル）、18-crown-6（0.29g、1.08ミリモ
ル）を封入し、窒素置換した。次いで、アセトン38ミリリットルを加えて溶液
とした後に、tert-ブチルプロモアセテート（1.95g、10ミリモル）
を加えて、窒素雰囲気下、75℃のオイルバス中で、24時間攪拌しながら加
10 熱還流した。反応終了後、放冷し、室温に到達させた後、反応溶液に氷水を注ぎ、
1時間攪拌することにより白色沈殿を得た。これを濾別し、減圧乾燥することによ
り、上記式（15）のRの25%がtert-ブチロキシカルボニルメチル基
であり、75%が水素原子であるカリックスー[4]ーレゾルシナレン誘導体の
粗生成物（2.23g、収率70%）を得た。次いで、微量含まれる炭酸カリウ
15 ムを除去するため、アセトン（10ミリリットル）に溶解し、酢酸水溶液（1モ
ル/リットル、300ミリリットル）に注ぎ、白色結晶を得た。これを濾別、減
圧乾燥することにより、精製した上記誘導体（1.81g、精製収率81%）を
得た。これをフォトレジスト基材とした。この基材の構造は、TGA（17
0℃付近で脱離したtert-ブチロキシカルボニルメチル基の重量）、NM
20 R測定、IR測定、元素分析等を行い決定した。また、この基材の平均直径は0.
99nmであり、室温下でアモルファス状態であった。

実施例 5

[フォトレジスト基材]

1, 3, 5-トリヒドロキシアダマンタン1当量のテトラヒドロフラン溶液に
25 対して、3.5当量（脂肪族性水酸基基準）の水素化ナトリウムを徐々に加えた
後、3.5当量（脂肪族性水酸基基準）の4-プロモフェニルアセテートを添加
し、加熱還流下、5時間攪拌した。冷却後、希塩酸を徐々に加えて酸性水溶液と
した後、再度、加熱還流下、1時間攪拌した。得られた沈殿物を濾別し、再沈殿、
純水洗浄により精製することにより、上記式（3）のArの全てが4-ヒドロキ
30 シフェニル基であるアダマンタン誘導体を製造し、これをフォトレジスト基材と

した。この基材の平均直径は0.83 nmであり、室温下でアモルファス状態であった。

実施例 6

〔フォトレジスト基材〕

- 5 1, 3-ジヒドロキシアダマンタンのテトラヒドロフラン溶液に対して、等モル量の水素化ナトリウムと、等モル量の4-ブロモフェニルアセテートの混合物を徐々に添加し、加熱還流下、5時間攪拌した。冷却後、純水を加えて得られる沈殿物を濾別し、純水で洗浄することにより、未反応の1, 3-ジヒドロキシアダマンタン、1-(4'-アセトキシフェニルオキシ)-3-ヒドロキシアダマンタン、1, 3-ジ(4'-アセトキシフェニルオキシ)アダマンタンからなる1:2:1の混合物を得た。この混合物を精製することにより、1-(4'-アセトキシフェニルオキシ)-3-ヒドロキシアダマンタンを得た。
- 10 このテトラヒドロフラン溶液に対し、1当量(脂肪族性水酸基基準)の水素化ナトリウムを徐々に添加した後、1/3当量(脂肪族性水酸基基準)の1, 3, 5-トリブロモベンゼンを添加し、さらに加熱還流下、5時間攪拌した。冷却後、希塩酸を徐々に加えて酸性水溶液とした後、再度、加熱還流下、1時間攪拌した。得られた沈殿物を濾別し、再沈殿、純水洗浄により精製することにより、上記式(11)のArの全てが4-ヒドロキシフェニル基であるアダマンタン誘導体を製造し、これをフォトレジスト基材とした。この基材の平均直径は1.03 nm
- 15 であり、室温下でアモルファス状態であった。

実施例 7

〔フォトレジスト基材〕

- 実施例4において、18-crown-6の量を0.58 g(2.16ミリモル)、tert-ブチルプロモアセテートの量を3.9 g(20ミリモル)とした以外は、実施例4と同様の方法により行った。その結果、上記式(15)のRの60%がtert-ブチロキシカルボニルメチル基であり、40%が水素原子であるカリックス-[4]-レゾルシナレン誘導体を、粗生成物として3.52 g(収率73%)、精製物として2.95 g(精製収率83%)得た。これをフォトレジスト基材とした。この基材の構造は、TGA(170℃付近で脱離したtert-ブチロキシカルボニルメチル基の重量)、NMR測定、IR測定、
- 25
- 30

元素分析等を行い決定した。また、この基材の平均直径は1.11nmであり、室温下でアモルファス状態であった。

実施例 8

[フォトレジスト基材]

- 5 4-ヒドロキシベンジルアルコール (3.1g、25ミリモル)、*tert*-ブチルカルボネート (5.45g、25ミリモル)、炭酸カリウム (3.45g、25ミリモル) のアセトン懸濁液 (100ミリリットル) を、窒素雰囲気下において、室温下24時間攪拌した。反応終了後、溶媒を減圧留去し、エーテル抽出した。1M-NaOH水溶液で洗浄した後、飽和食塩水で洗浄し、無水
- 10 硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過した。溶媒を減圧流去した後、シリカゲルによるカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル) で精製することにより、4-*tert*-ブトキシカルボニルオキシベンジルアルコール (1.52g、収率27%) を合成した。次いで、実施例1で得られたカリックス-[4]-レゾルシナレン (0.44g、0.80ミリモル) と、4-*tert*-ブトキシカル
- 15 ボニルオキシベンジルアルコール (1.5g、6.69ミリモル) のトルエン/テトラヒドロフラン (THF) (30ミリリットル/20ミリリットル) 混合溶液を、窒素雰囲気下、0℃で10分攪拌した。次いで、1,1'-アゾビス (N,N-ジメチルホルムアミド) (1.49g、8.7ミリモル) と、トリ-*n*-ブチルホスフィン (1.76g、8.7ミリモル) を加えた後、窒素雰囲気
- 20 下、0℃で30分攪拌した。反応終了後、白色の目的物粗結晶が生成し、これを濾別した。この粗結晶を純水 (100ミリリットル) で2回洗浄した後、エタノールと水の混合溶液より再結晶を行い精製し、減圧乾燥することにより、上記式 (15) のRの全てが4-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ) ベンジル基であるカリックス-[4]-レゾルシナレン誘導体 (1.58g、収率9
- 25 0%) を得た。これをフォトレジスト基材とした。この基材の構造は、NMR測定、IR測定、元素分析等を行い決定した。また、この基材の平均直径は1.40nmであり、室温下でアモルファス状態であった。

実施例 9

[フォトレジスト基材]

- 30 実施例8において、4-*tert*-ブトキシカルボニルオキシベンジルアルコ

ールの量を0.50g(2.23ミリモル)、1,1'-アゾビス(N,N-ジメチルホルムアミド)の量を0.50g(2.9ミリモル)、トリ-n-ブチルホスフィンの量を0.59g(2.9ミリモル)とした以外は、実施例8と同様の方法により実施した。その結果、上記式(15)のRの25%が4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジル基であり、75%が水素原子であるカリックス-[4]-レゾルシナレン誘導体(0.65g、収率85%)を得た。これをフォトレジスト基材とした。この基材の構造は、NMR測定、IR測定、元素分析等を行い決定した。また、この基材の平均直径は1.06nmであり、室温下でアモルファス状態であった。

10 比較例1

[フォトレジスト基材]

市販のポリヒドロキシシチレン(アルドリッチ社製、重量平均分子量10,000、分子量分布1.1)をフォトレジスト基材とした。この基材は、室温下でアモルファス状態であったが、その平均直径は2.33nmであった。

15 実施例10

[フォトレジスト組成物]

実施例1で製造した基材100重量部、ジ(tert-ブチルフェニル)ヨードニウムオルトトリフルオロメチルスルホネート(PAG)2重量部、及びテトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩(塩基)0.2重量部からなる固形分を、その割合が5重量%となるように、乳酸エチル(溶媒)に溶解し、フォトレジスト溶液(フォトレジスト組成物)を調製した。このフォトレジスト溶液を、シリコンウェーハ上にスピコートし、加熱減圧乾燥することにより、膜厚110nmの被膜を形成させた。次いで、この被膜を有する基板に対して、極端紫外光露光装置を用い、パターニング試験用フォトマスクを通して極端紫外光(波長13.5nm)を照射した。その後、110℃でベークし、0.25N水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で処理し、イメージ付けられたレジスト層を現像した。その結果、作成された50nmの1/2ピッチ幅のライン/スペースには、パターン倒れ等は観測されず、ラインエッジラフネスが実質的にゼロである良好なパターンが得られた。

30 実施例11~18

〔フォトレジスト組成物〕

- 実施例10において、基材として、実施例2～4及び7～9で製造したカリックス[4]ーレゾルシナレン誘導体(実施例11～16)、又は実施例5及び6で製造したアダマンタン誘導体(実施例17及び18)を使用した以外は、実施例10と同様にして実施した。その結果、いずれの場合も、作成された50 nmの1/2ピッチ幅のライン/スペースには、パターン倒れ等は観測されず、ラインエッジラフネスが実質的にゼロである良好なパターンが得られた。

比較例2

〔フォトレジスト組成物〕

- 10 実施例10において、基材として、比較例1のポリヒドロキシシスチレンを使用した以外は、実施例10と同様に実施した。その結果、作成された50 nmの1/2ピッチ幅のライン/スペースには、パターン倒れ等は観測されなかったが、ラインエッジラフネス平均値が4 nmと測定され、良好とはいえないパターンが得られた。

15 実施例19

〔フォトレジスト組成物〕

- 実施例1で製造した基材100重量部、(5-プロピルスルホニルオキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン)-2-メチルフェニルアセトニトリル(PAG)20重量部、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩(塩基)0.2重量部からなる固形分を、その割合が5重量パーセント固形分となるように、乳酸エチル(溶媒)に溶解し、フォトレジスト溶液(フォトレジスト組成物)を調製した。このフォトレジスト溶液を、シリコンウェーハ状にスピンコートし、加熱減圧乾燥することにより、膜厚110 nmの被膜を形成させた。次いで、この被膜を有する基板に対して、極端紫外光露光装置を用い、パターニング試験用フォトマスクを通して極端紫外光(波長13.5 nm)を照射した。その後、110℃でベークし、0.25 N水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で処理し、イメージ付けられたレジスト層を現像した。その結果、作成された50 nmの1/2ピッチ幅のライン/スペースには、パターン倒れ等は観測されず、ラインエッジラフネスが実質的にゼロである良好なパターンが得られた。

30 実施例20～25

〔フォトレジスト組成物〕

実施例 19 において、基材として、実施例 2～4 及び 7～9 で製造したカリックスー〔4〕ーレゾルシナレン誘導体を使用した以外は、実施例 19 と同様に
5 して実施した。その結果、いずれの場合も、作成された 50 nm の 1/2 ピッチ幅のライン/スペースには、パターン倒れ等は観測されず、ラインエッジラフネスが実質的にゼロである良好なパターンが得られた。

実施例 26

〔フォトレジスト組成物〕

実施例 19 において、被膜を有する基板に対して、電子ビーム照射装置
10 （（株）クレステック製、CABL9000（商品名））を用い、フォトマスクを通さずに、直接描画を行った以外は、実施例 19 と同様にして実施した。その結果、作成された 50 nm の 1/2 ピッチ幅のライン/スペースには、パターン倒れ等は観測されず、ラインエッジラフネスが実質的にゼロである良好なパターンが得られた。

15 実施例 27～32

〔フォトレジスト組成物〕

実施例 26 において、基材として、実施例 2～4 及び 7～9 で製造したカリックスー〔4〕ーレゾルシナレン誘導体を使用した以外は、実施例 26 と同様に実施した。その結果、いずれの場合も、作成された 50 nm の 1/2 ピッチ幅の
20 イン/スペースには、パターン倒れ等は観測されず、ラインエッジラフネスが実質的にゼロである良好なパターンが得られた。

実施例 33

〔フォトレジスト基材〕

4-ヒドロキシベンジルアルコール（3.1 g、25 ミリモル）及び炭酸カリ
25 ウム（3.45 g、25 ミリモル）のアセトン（100 ミリリットル）懸濁液に、ジ-tert-ブチルジカーボネート（5.45 g、25 ミリモル）を室温下において添加し、24 時間攪拌した。反応終了後、減圧下においてアセトンを留去し、エーテルにて抽出を行った。該エーテル抽出液を、1 M 水酸化ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムを添加、濾別すること
30 により水分を除去した。減圧濃縮した後、シリカゲルを用いたカラムクロマトグ

- ラフィーにて精製することにより、4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジルアルコール(1.52g、収率27%)を得た。次いで、氷浴中、窒素気流下、得られた4-tert-ブトキシカルボニルオキシベンジルアルコールの全量(1.52g、6.7mmol)と1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(0.61g、2mmol)を封入した後、トルエン(30ミリリットル)及びTHF(20ミリリットル)を投入し、10分攪拌することにより混合溶液を作成した。この混合溶液にN,N,N',N'-テトラメチルアゾジカルボキシアミド(1.5g、8.7mmol)とトリ-n-ブチルホスフィン(1.8g、8.7mmol)を投入し、窒素雰囲気下において、0℃、30分間攪拌した。冷却後、純水を加え、ジエチルエーテルにより抽出し、ジエチルエーテルを減圧留去することにより沈殿物を得た。この沈殿物を、再沈殿、純水洗浄により精製することにより、1,1,1-トリス[4-(4'-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジルオキシ)フェニル]エタン(1.6g、収率87%)を得た。これをフォトレジスト基材とした。
- 15 この基材の構造は、NMR測定、IR測定、元素分析等を行い決定した。また、この基材の平均直径は1.05nmであり、室温下でアモルファス状態であった。

実施例34

[フォトレジスト基材]

- 実施例33において、4-ヒドロキシベンジルアルコールの代わりに、3,5-ジヒドロキシベンジルアルコール(3.5g、25mmol)を用いた以外は実施例33と同様に実施した。その結果、1,1,1-トリス[4-(3',5'-ジ(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジルオキシ)フェニル]エタン(2.3g、収率90%)を得た。これをフォトレジスト基材とした。この基材の構造は、NMR測定、IR測定、元素分析等を行い決定した。また、
- 25 この基材の平均直径は1.17nmであり、室温下でアモルファス状態であった。

実施例35

[フォトレジスト組成物]

- 実施例33において合成したトリアリールエタン化合物を基材として100重量部、ジ(tert-ブチルフェニル)ヨードニウムオルト-トリフルオロメチルスルホネート(PAG)2重量部、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩
- 30

- (塩基) 0.2重量部からなる固形分を、その割合が5重量パーセントとなるように、乳酸エチル(溶媒)に溶解し、フォトレジスト溶液(フォトレジスト組成物)を調製した。このフォトレジスト溶液を、シリコンウェーハ上にスピンコートし、加熱減圧乾燥することにより、膜厚110nmの被膜を形成させた。次いで、この被膜を有する基板に対して、極端紫外光露光装置を用い、パターニング試験用フォトマスクを通して極端紫外光(波長13.5nm)を照射した。その後、110℃でベークし、0.25N水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で後処理し、イメージ付けられたレジスト層を現像した。その結果、50nmの1/2ピッチ幅のライン/スペースを作製した際には、パターン倒れなどは観測されず、ラインエッジラフネスが実質的にゼロである良好なパターンが得られた。

実施例 3 6

[フォトレジスト組成物]

- 実施例 3 5において使用したフォトレジスト溶液において、実施例 3 3において合成したトリアリールエタン化合物の代わりに、実施例 3 4において合成したトリアリールエタン化合物を使用した以外は、実施例 3 5と同様に実施した。その結果、50nmの1/2ピッチ幅のライン/スペースを作製した際には、パターン倒れなどは観測されず、ラインエッジラフネスが実質的にゼロである良好なパターンが得られた。

20 実施例 3 7

[フォトレジスト組成物]

- 実施例 3 5と同様な操作で、実施例 3 3において合成したトリアリールエタン化合物から同様な被膜を有する基板を作成した。この被膜を有する基板に対して、上記電子ビーム照射装置を用い、フォトマスクを通さずに、直接描画を行った。その後、実施例 3 5と同様に後処理し、イメージ付けられたレジスト層を現像した。その結果、50nmの1/2ピッチ幅のライン/スペースを描画した際には、パターン倒れなどは観測されず、ラインエッジラフネスが実質的にゼロである良好なパターンが得られた。

実施例 3 8

- 30 [フォトレジスト組成物]

実施例 3 7 において使用したフォトレジスト溶液において、実施例 3 3 において合成したトリアリールエタン化合物の代わりに、実施例 3 4 において合成したトリアリールエタン化合物を使用した以外は、実施例 3 7 と同様に実施した。その結果、50 nm の 1/2 ピッチ幅のライン/スペースを作製した際には、パターン倒れなどは観測されず、ラインエッジラフネスが実質的にゼロである良好な

比較例 3

〔フォトレジスト組成物〕

実施例 1 9 において、基材として、4-ヒドロキシスチレン（65 モルパーセント）/スチレン（20 モルパーセント）/t-ブチルアクリレート（15 モルパーセント）からなる共重合体を常法により合成し使用した以外は、実施例 1 9 と同様に実施した。その結果、作成された 50 nm の 1/2 ピッチ幅のライン/スペースには、パターン倒れ等は観測されなかったが、ラインエッジラフネス平均値が 4 nm と測定され、良好とはいえないパターンが得られた。

比較例 4

〔フォトレジスト組成物〕

実施例 2 6 において、基材として、比較例 3 と同様の共重合体を使用した以外は、実施例 2 6 と同様に実施した。その結果、作成された 50 nm の 1/2 ピッチ幅のライン/スペースには、パターン倒れ等は観測されなかったが、ラインエッジラフネス平均値が 6 nm と測定され、良好とは言えないパターンが得られた。

実施例 3 9

〔フォトレジスト基材〕

十分乾燥し、窒素ガスで置換したジム・ロート氏冷却管、温度計を設置した二口フラスコ（容量 100 ミリリットル）に、実施例 1 で得られたカリックス[4]-レゾルシナレン（2.07 g、3.8 ミリモル）、炭酸カリウム（7.32 g、30 ミリモル）、18-crown-6（0.52 g、0.94 ミリモル）を封入し、窒素置換した。次いで、アセトン 3.8 ミリリットルを加えて溶液とした後に、tert-ブチルプロモアセテート（3.51 g、18 ミリモル）を加えて、窒素雰囲気下、75℃のオイルバス中で、24 時間攪拌しながら加熱還流した。反応終了後、放冷し、室温に到達させた後、反応溶液に氷水を注ぎ、

1時間攪拌することにより白色沈殿を得た。これを濾別し、減圧乾燥することにより、上記式(15)のRの50%がtert-ブチロキシカルボニルメチル基であり、50%が水素原子であるカリックス-[4]-レゾルシナレン誘導体の粗生成物(3.04g、収率80%)を得た。次いで、微量含まれる炭酸カリウムを除去するため、アセトン(10ミリリットル)に溶解し、酢酸水溶液(1モル/リットル、300ミリリットル)に注ぎ、白色結晶を得た。これを濾別、減圧乾燥することにより、精製した上記誘導体(2.58g、精製収率85%)を得た。これをフォトレジスト基材とした。この基材の構造は、TGA(170℃付近で脱離したtert-ブチロキシカルボニルメチル基の重量)、NMR測定、IR測定、元素分析等を行い決定した。また、この基材の平均直径は1.10nmであり、室温下でアモルファス状態であった。さらに、この基材に含まれるカリウムイオンの量は、誘導結合プラズマ質量分析装置による定量分析の結果、1,000~1,500ppmであった。

実施例40

15 [フォトレジスト基材の精製]

実施例39で得られたカリックス-[4]-レゾルシナレン誘導体(2g)を、1mol/Lに調整した酢酸水溶液(100mL)に投入し、室温下、懸濁状態で3時間攪拌した。これを濾過し、純水(100mL)で3回洗浄した。洗浄後の固体を80℃で減圧乾燥することにより酢酸水溶液で処理した誘導体を得た。

20 次に、事前にアセトン置換したカチオン交換樹脂(Amberlyst 15 J-HG Dry、オルガノ製)をガラスカラムに詰め、そこに処理後の誘導体のアセトン溶液を通過させ、該アセトン溶液を減圧濃縮した後、超純水に投入することにより再沈殿を行い、さらに80℃で減圧乾燥することにより、イオン交換処理を行った誘導体を1.5g(精製収率75%)得た。これをフォトレジ
25 スト基材とした。この基材に含まれるカリウムイオンの量は、誘導結合プラズマ質量分析装置による定量分析の結果、0.5~1.5ppmであった。

実施例41

[フォトレジスト組成物]

実施例39で製造したカリックス-[4]-レゾルシナレン誘導体を基材とし

て100重量部、(5-プロピルスルホニルオキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン)-2-メチルフェニルアセトニトリル(PAG)20重量部からなる固形分を、その割合が20重量パーセントとなるように、乳酸エチル(溶媒)に溶解し、フォトレジスト溶液(フォトレジスト組成物)を調製した。この

5 フォトレジスト溶液を、シリコンウエーハ上にスピコート(1,000rpm、60秒)し、90℃で180秒加熱することにより、膜厚1.2μmの被膜を形成させた。次いで、この被膜を有する基板に対して、g線露光装置(ミカサ(株)製、M-1S(商品名))でUV光を100mJ/cm²照射した。その後、100℃で30秒ベークし、0.25N水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で処理した。膜厚の減少から溶解速度を計測した結果、28nm/秒であ

10 った。

実施例42

[フォトレジスト組成物]

実施例40で精製した基材100重量部、(5-プロピルスルホニルオキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン)-2-メチルフェニルアセトニトリル(PAG)10重量部からなる固形分を、その割合が20重量パーセントとなるように、2-メトキシエタノール(溶媒)に溶解し、フォトレジスト溶液(フォトレジスト組成物)を調製した。このフォトレジスト溶液を、シリコンウエーハ上にスピコート(1,000rpm、60秒)し、90℃で180秒加熱することにより、膜厚1.2μmの被膜を形成させた。次いで、この被膜を有する基板に対して、上記のg線露光装置を用い、UV光を80mJ/cm²照射した。その後、100℃で60秒ベークし、0.25N水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で処理した。被膜の膜厚の減少から溶解速度を計測した結果、1,350nm/秒であった。

20

25 実施例43

[フォトレジスト組成物]

実施例42において、g線露光装置によるUV光の露光量を5mJ/cm²とした以外は、実施例42と同様に実施した。膜厚の減少から溶解速度を計測した結果、120nm/秒であった。

実施例 4 4

[フォトレジスト組成物]

- 実施例 4 0 で精製した基材 1 0 0 重量部、（5-プロピルスルホニルオキシイミノ-5H-チオフェン-2-イリデン）-2-メチルフェニルアセトニトリル（PAG）2 重量部からなる固形分を、その割合が 2 0 重量パーセントとなるように 2-メトキシエタノールに溶解し、フォトレジスト溶液（フォトレジスト組成物）を調製した。このフォトレジスト溶液をシリコンウエーハ上にスピコート（1, 0 0 0 r p m、6 0 秒）し、1 0 0℃で 1 8 0 秒加熱することにより膜厚 1. 2 μ m の被膜を形成させた。次いで、この被膜を有する基板に対して、
- 10 上記の g 線露光装置で UV 光を照射した。その後、1 1 0℃で 6 0 秒ベークし、2. 3 8 w t % の水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で 6 0 秒処理した。UV 光の露光強度を変化させることにより溶解度曲線を作成した。この曲線からレジストの感度とコントラストを見積もったところ、それぞれ 1 9. 2 m J / c m²、5. 0 であった。また、マスクを用いて UV 光を 5 m J / c m² 照射した
- 15 ところ、6 μ m の線幅の画像を得ることができた。

実施例 4 5

[フォトレジスト組成物]

- 実施例 3 9 において、炭酸カリウムと t e r t -ブチルプロモアセテートとの割合を 4 / 5 とした以外は、実施例 3 9 と同様に実施し、上記式（1 5）の R の
- 20 4 0 % が t e r t -ブチロキシカルボニルメチル基であり、6 0 % が水素原子であるカリックス-[4]-レゾルシナレン誘導体（平均直径：1. 0 6 n m、室温下でアモルファス状態）を合成し、実施例 4 0 と同様の方法で精製したものを基材として用い、実施例 4 4 と同様の方法でフォトレジスト溶液を調製し、その感度曲線を作成した。その結果、この曲線からレジストの感度を見積もったところ、1 0. 0 m J / c m² であった。
- 25

実施例 4 6

[フォトレジスト組成物]

- 実施例 3 9 において、炭酸カリウムと t e r t -ブチルプロモアセテートとの割合を 3 / 5 の量とした以外は、実施例 3 9 と同様に実施し、上記式（1 5）の
- 30 R の 2 7 % が t e r t -ブチロキシカルボニルメチル基であり、7. 3 % が水素原

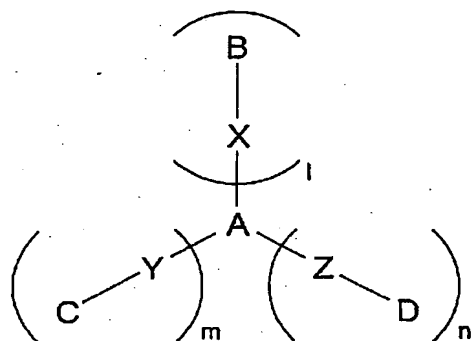
子であるカリックス[4]ーレゾルシナレン誘導体（平均直径：1.00 nm、室温下でアモルファス状態）を合成し、実施例40と同様の方法で精製したものを基材として用い、実施例44と同様の方法でフォトレジスト溶液を調製し、その感度曲線を作成した。その結果、この曲線からレジストの感度を見積もったところ、 2.4 mJ/cm^2 であった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、極端紫外光等による超微細加工が、高感度、高コントラスト、低ラインエッジラフネスで可能な、フォトレジスト基材及びその精製方法、並びにフォトレジスト組成物を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 下記一般式(1)で表される極端紫外光反応性有機化合物からなるフォトレジスト基材。



(1)

5

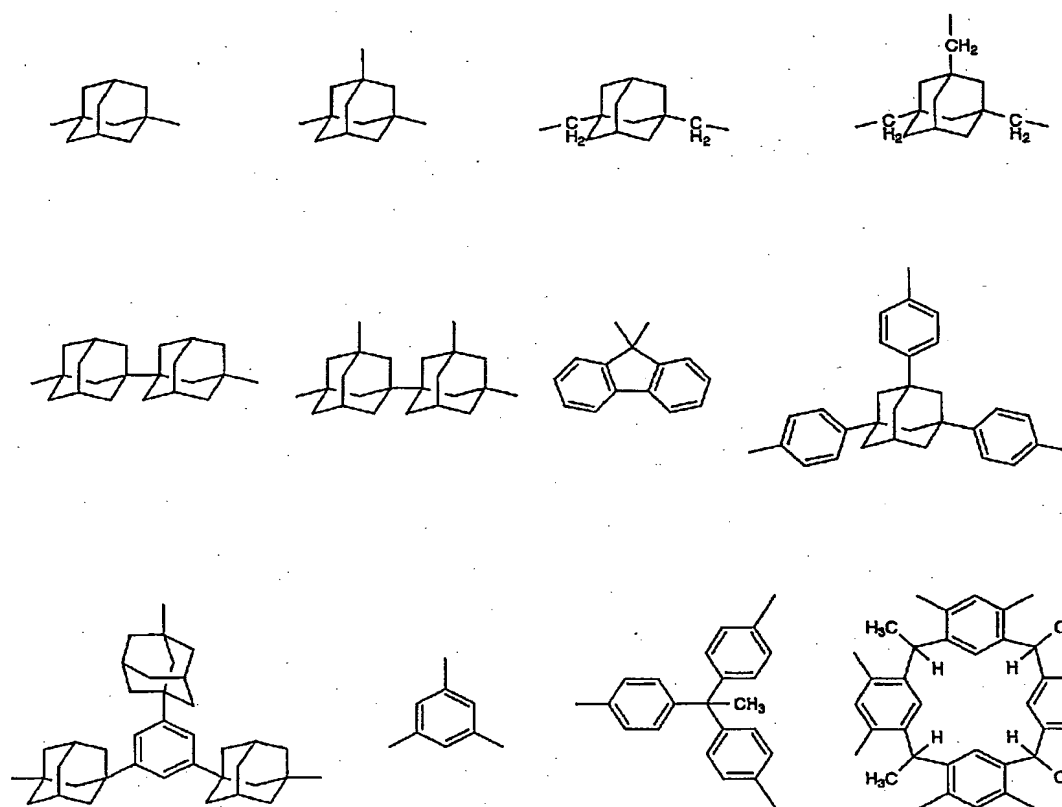
[式中、Aは、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、前記脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、又はこれらの基が繰り返された環状構造の有機基からなる中心構造であり、B、C及びDは、相互に独立な、極端紫外光反応性基、極端紫外光に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基、

10 又はこれらの反応性基を含む、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、前記脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、分岐構造からなる置換基であり、X、Y及びZは、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、1、m及びnは、相互に独立な、 $1+m+n \geq 1$ を満たす0～5の整数であり、A、B、C及びDは、ヘテロ原子を有する置換基を含んでもよい。]

15

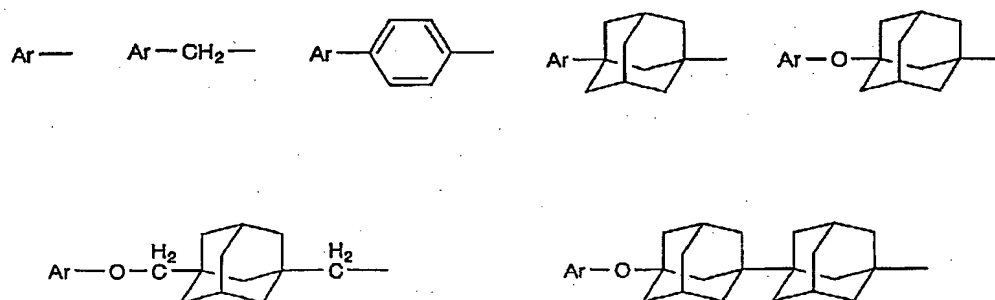
2. 前記極端紫外光反応性有機化合物が、室温下においてアモルファス状態であり、分子の平均直径が2 nm以下である請求の範囲第1項記載のフォトレジスト基材。

20 3. 前記Aが、



で表される有機基であり、

前記B、C及びDが、極端紫外光反応性基、極端紫外光に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基、又は



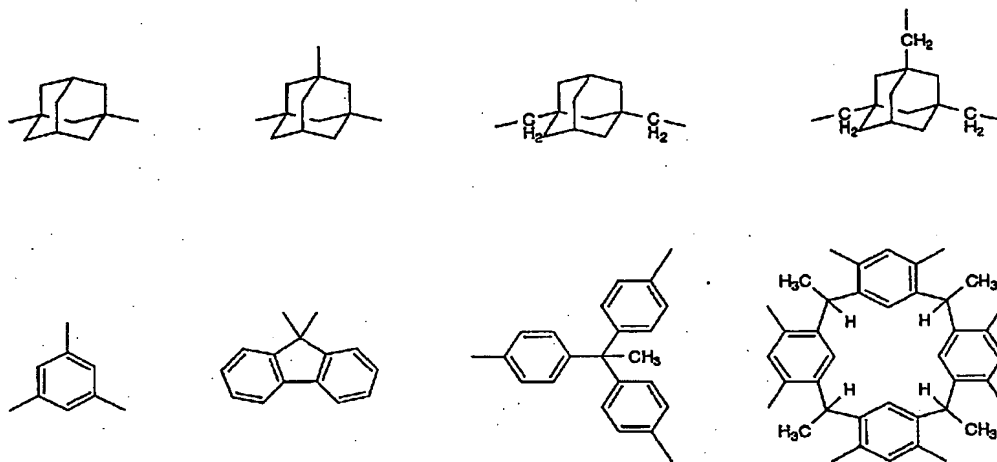
5

[Arは、RO-及び／又はROCO- (R、RO-及びROCO-は、極端紫外光反応性基又は極端紫外光に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基である) で置換されたフェニル基又はナフチル基である。]

で表される有機基であり、

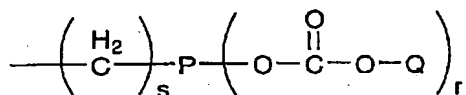
- 10 前記X、Y及びZが、エーテル結合である請求の範囲第1項記載のフォトレジスト基材。

4. 前記Aが、



で表される有機基であり、

- 5 前記B、C及びDが、水素原子、tert-ブチル基、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、

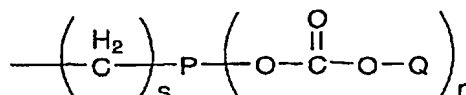


- 10 [Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

で表される有機基、又は



- 15 [Arは、RO-及び/又はROCO- (Rは、水素、tert-ブチル基、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、又は



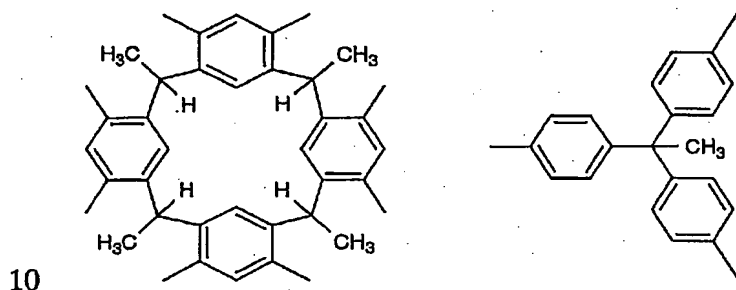
[Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

で表される有機基である)で置換されたフェニル基又はナフチル基である。]

5 で表される有機基であり、

前記X、Y及びZが、エーテル結合である請求の範囲第3項記載のフォトレジスト基材。

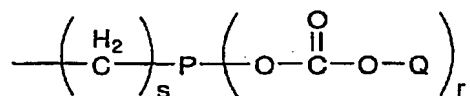
5. 前記Aが、



で表される有機基であり、

前記B、C及びDが、水素原子、tert-ブチル基、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、又は

15



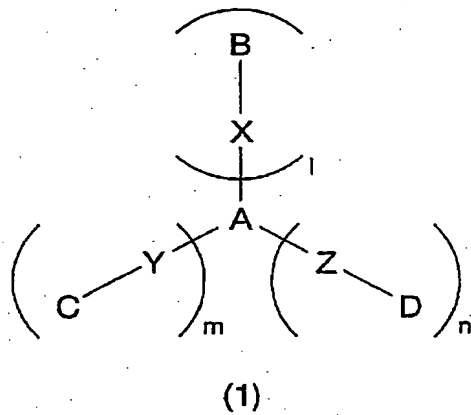
[Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

20 で表される有機基であり、

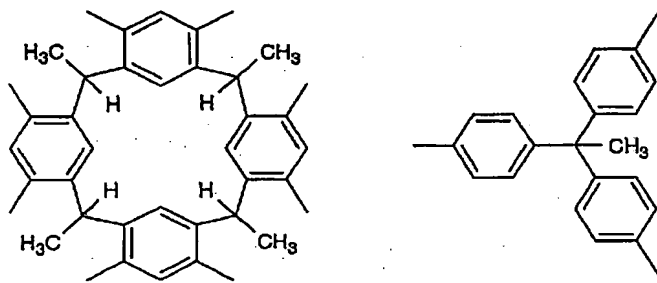
前記X、Y及びZが、エーテル結合である請求の範囲第4項記載のフォトレジスト基材。

6. 下記一般式(1)で表される感放射線性有機化合物からなるフォトレジスト

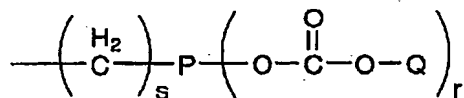
基材。



[式中、Aは、



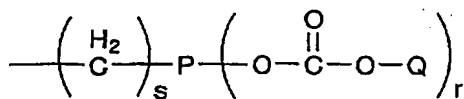
- 5 で表される有機基であり、
 B、C及びDは、相互に独立な、



- 10 [Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

 で表される有機基であり、1+m+n=3又は8である。]

7. 前記



- 15 で表される有機基が、4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジル基、又は3,5-ジ(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジル基である

請求の範囲第6項記載のフォトレジスト基材。

8. 前記放射線が、極端紫外光又は電子ビームである請求の範囲第6項記載のフォトレジスト基材。

5

9. 前記B、C及びDのうち、少なくとも一つが水素原子であり、前記X、Y及びZが、エーテル結合である請求の範囲第1項～第8項のいずれか一項記載のフォトレジスト基材。

10 10. 塩基性不純物の含有量が10 ppm以下である請求の範囲第1項～第8項のいずれか一項記載のフォトレジスト基材。

11. 請求の範囲第1項～第8項のいずれか一項記載のフォトレジスト基材を含む固形分と、溶媒とを含むフォトレジスト組成物。

15

12. 請求の範囲第10項記載のフォトレジスト基材を含む固形分と、溶媒とを含むフォトレジスト組成物。

13. さらに、光酸発生剤を含む請求の範囲第11項又は第12項記載のフォトレジスト組成物。

20

14. 請求の範囲第1項～第8項のいずれか一項記載のフォトレジスト基材を酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理するフォトレジスト基材の精製方法。

15 15. 前記酸性水溶液が、酢酸水溶液である請求の範囲第14項記載のフォトレジスト基材の精製方法。

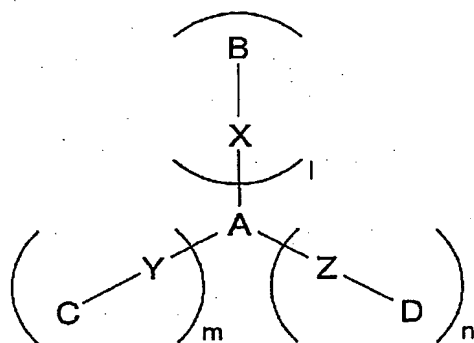
16. 塩基性不純物の含有量を10 ppm以下にすることによる請求の範囲第1項～第8項のいずれか一項記載のフォトレジスト基材の放射線感度向上方法。

30

17. 請求の範囲第11項又は第12項記載のフォトレジスト組成物を用いるリソグラフィによる微細加工方法。

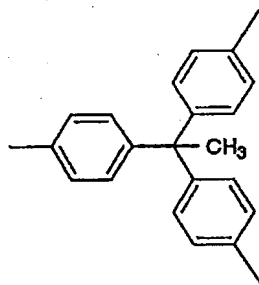
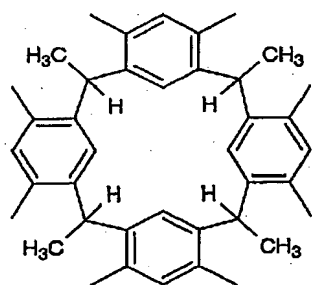
18. 請求の範囲第11項又は第12項記載のフォトレジスト組成物を用いて作製した半導体装置。

19. 下記一般式(1)で表される有機化合物。



(1)

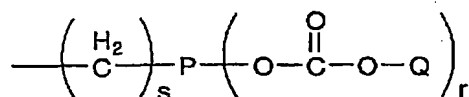
[式中、Aは、



10

で表される有機基であり、

B、C及びDは、相互に独立な、



[Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

で表される有機基であり、1+m+n=3又は8である。]

20. 塩基性不純物の含有量が10 ppm以下である請求の範囲第19項記載の有機化合物。

- 5 21. 請求の範囲第19項記載の有機化合物を酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理する有機化合物の精製方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11137

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/039, C07C39/17, 69/736, C07D309/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/004-7/42, C07C39/17, 69/736, C07D309/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 02/079131 A1. (KRI International, Inc.), 10 October, 2002 (10.10.02), Page 70, line 21 to page 71, line 4; page 60, line 28; page 143, line 22 to page 144, line 3; page 149, lines 16 to 25 & JP 2002-363123 A	3, 4, 8-18 5-7
X A	JP 2002-229193 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 August, 2002 (14.08.02), Par. Nos. [0002], [0079][II], [0082][XI], [0225] (Family: none)	3-18 19-21
X A	JP 2002-182392 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 June, 2002 (26.06.02), Par. Nos. [0002], [0125][II], [0128][IX], [0172] (Family: none)	3-18 19-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 December, 2003 (01.12.03)

Date of mailing of the international search report
16 December, 2003 (16.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11137

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/0025495 A1 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 28 February, 2002 (28.02.02), Par. Nos. [0053], [0070] & JP 2002-55452 A	3-18
X	EP 889367 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 07 January, 1999 (07.01.99), Page 11, lines 7 to 11; page 28, structural formula & JP 11-72922 A & US 6074804 A	3-18
P,X	JP 2003-137860 A (JSR Corp.), 14 May, 2003 (14.05.03), Par. Nos. [0006], [0132] (Family: none)	3-18
P,X	JP 2003-177537 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 27 June, 2003 (27.06.03), Claim 1; Par. Nos. [0139][II], [0141] (Family: none)	3-18
A	JP 6-51519 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 25 February, 1994 (25.02.94), Full text (Family: none)	3-21
A	JP 2001-109142 A (JSR Corp.), 20 April, 2001 (20.04.01), Full text (Family: none)	3-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11137

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:

because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 1, 2

because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

The invention of claim 1 comprises a compound of the general formula (1) as substantially only one technical feature. However, the definition of the general formula (1) consists of an ambiguous central structure A; ambiguous (continued to extra sheet)

3. ☐ Claims Nos.:

because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(See extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.I-2 of continuation of first sheet(1)

substituents B, C and D; and X, Y and Z connecting the substituents to the central structure through a single bond or an ether linkage. Thus, the scope of the organic compounds is unclear.

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

Claim 1 relates to a photoresist base material consisting of an extreme ultraviolet-sensitive organic compound represented by the general formula (1) and the technical feature of claim 1 is substantially only a compound of the general formula (1).

However, the definition of the general formula (1) consists of an ambiguous central structure A; ambiguous substituents B, C and D; and X, Y and Z connecting the substituents to the central structure through a single bond or an ether linkage. Thus, the scope of the organic compounds of the general formula (1) is unclear.

Claims 1 and 2 are thus unclear and international search was therefore not carried out about the unclear claims.

Claims 3 to 21 describe the following two inventions.

Partial international search has been carried out about claims 3-18.

Claims 3 to 18 relate to a photoresist base material comprising an extreme ultraviolet sensitive organic compound having a central structure A set forth in claim 3 (wherein X, Y and Z are each an ether linkage), a photoresist composition containing the material, and matters relating to both, and

Claims 19 to 21 relate to organic compounds whose central structures are further limited to two types.

The technical feature of structure of these compounds overlaps with that of claim 3, but the technical features of both are not the same.

<Concerning the scope of international search>

The compounds of claims 19 to 21 are unclear, because X, Y and Y are not defined and because two types of compounds which are different from each other in the valency of central skeleton are defined together, so that the sum of $l + m + n$ is unclear.

Further, no compounds are concretely supported, except the two compounds, i.e., calix-[4]-resorcinarene derivative described in Example 8 which correspond to the compound of the general formula (15) wherein all Rs are each 4-(tert-butoxycarbonyloxy)benzyl, and 1,1,1-tris[4-(3',5'-di(tert-butoxycarbonyloxy)benzyloxy)phenyl]ethane described in Examples 33 and 34.

Thus, international search has been carried out on the basis of the finding that the compounds of claims 19 to 21 are limited to calix-[4]-resorcinarene derivative wherein all Rs are each 4-(tert-butoxycarbonyloxy)benzyl, and 1,1,1-tris[4-(3',5'-di(tert-butoxycarbonyloxy)benzyloxy)phenyl]ethane described in Examples 33 and 34.

Similarly, the compounds of claim 6 are also unclear. However, the use of the compounds is limited to photoresist, so that claim 6 barely complies with the prescribed requirements to such an extent that an international search can be carried out. Partial search has been carried out about claim 6.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F 7/039
 C07C39/17, 69/736
 C07D309/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F 7/004-7/42
 C07C39/17, 69/736
 C07D309/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番
X	WO 02/079131 A1 (株式会社関西新技術研究所)	3, 4, 8-18
A	2002. 10. 10, 第70頁第21行-第71頁第4行、第60頁第28 行、第143頁第22行-第144頁第3行、第149頁第16-25行 & JP 2002-363123 A	5-7
X	JP 2002-229193 A (富士写真フイルム株式会社)	3-18
A	2002. 08. 14, [0002], [0079][II], [0082][XI], [0225] (ファミリーなし)	19-21

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であつ出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であつて、当該文献のみで発の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であつて、当該文献と他の1上の文献との、当業者にとって自明である組合せよつて進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 12. 03

国際調査報告の発送日

16.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美

2H 951

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番
X A	JP 2002-182392 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 06. 26, [0002], [0125][II], [0128][XI], [0172] (ファミリーなし)	3-18 19-21
X	US 2002/0025495 A1 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.) 2002. 02. 28, [0053], [0070] & JP 2002-55452 A	3-18
X	EP 889367 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.) 1999. 01. 07, 第11頁第7-11行, 第28頁の構造式 & JP 11-72922 A & US 6074804 A	3-18
PX	JP 2003-137860 A (ジェイエスアール株式会社) 2003. 05. 14, [0006], [0132] (ファミリーなし)	3-18
PX	JP 2003-177537 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 06. 27, 請求項1, [0139][II], [0141] (ファミリーなし)	3-18
A	JP 6-51519 A (富士写真フイルム株式会社) 1994. 02. 25, 全文 (ファミリーなし)	3-21
A	JP 2001-109142 A (ジェイエスアール株式会社) 2001. 04. 20, 全文 (ファミリーなし)	3-21

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見(第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☒ 請求の範囲 1, 2 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
請求の範囲第1項は、実質的に、一般式(1)のみが技術的特徴をなす。ここで、一般式(1)の定義は、曖昧な中心構造Aと、曖昧な置換基B, C, Dと、それらを単結合またはエーテル結合で連結するX, Y, Zからなるのみからなるため、有機化合物の包含する範囲が不明であり、不明確である。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見(第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に指定されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

〈第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）に関して〉

請求の範囲第1項には、一般式(1)で表される極端紫外光反応性有機化合物からなるフォトレジスト基材であり、実質的に、一般式(1)のみが技術的特徴をなす。

ここで、一般式(1)の定義は、曖昧な中心構造Aと、曖昧な置換基B, C, Dと、それらを単結合またはエーテル結合で連結するX, Y, Zからなるのみからなるため、有機化合物の包含する範囲が不明であり、不明確である。

よって、請求の範囲第1項及び第2項は不明確であり、これらに関する部分は国際調査を行わない。

残りの請求の範囲第3-21項には、次の2発明が記載されている。

先に記載されている請求の範囲3-18に関して部分的に国際調査を行った。

1. 請求の範囲3-18は、請求の範囲3に記載された中心構造Aを有する極端紫外光有機化合物(X, Y, Zはエーテル結合である。)を有するフォトレジスト基材、フォトレジスト組成物及びそれらに関するものである。

2. 請求の範囲19-21は、中心構造が、さらに限定された2種類である有機化合物に関するものである。

請求の範囲3とは、技術的特徴が有機化合物の構造において、重なる部分があるが、同一ではない。

〈国際調査を行う範囲について〉

請求の範囲19-21の化合物は、X, Y, Zが定義されていないこと、及び、中心骨格の価数が全く異なる2種の化合物をまとめて定義しているため、 $1+m+n$ の数の点でも不明である。

さらに、具体的に裏付けされた化合物は、実施例8に記載されている、式(15)のRの全てが4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジル基であるカリックス-[4]-レゾルシナレン誘導体、実施例33, 34に記載されている、1, 1, 1-トリス[4-(3', 5'-ジ(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジルオキシ)フェニル]エタンの2種以外には認められない。

よって、請求の範囲19-21の化合物は、4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジル基であるカリックス-[4]-レゾルシナレン誘導体、実施例33, 34に記載されている、1, 1, 1-トリス[4-(3', 5'-ジ(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジルオキシ)フェニル]エタンであると認めて国際調査を行った。

なお、請求の範囲6の化合物も同様な不明点を有するが、フォトレジスト用途に限定されているため、国際調査が行えない程度ではなく、部分的国際を行った。